

海南地区 T700/5288 碳纤维复合材料 自然老化性能研究

Study of Environmental Aging of
T700/5288 CFRP in Hainan

张代军,唐邦铭,包建文,刘 刚

(北京航空材料研究院 先进复合材料重点实验室,北京 100095)

ZHANG Dai-jun, TANG Bang-ming, BAO Jian-wen, LIU Gang

(Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing
Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 针对南海地域的自然环境,将 T700/5288 碳纤维增强环氧树脂复合材料放置于海南省万宁市,经过自然老化 3 年后,研究其微观形貌、力学性能与热性能等。研究表明,由于热氧老化与光氧老化的存在,复合材料表层环氧树脂出现了化学降解,表面纤维发生裸露,起毛等现象,老化试样纵向压缩强度降低 19%,横向压缩强度降低 14%,其他表征力学性能基本不变,玻璃化转变温度降低了 27℃。

关键词: 自然老化;复合材料;环氧树脂;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)11-0031-03

Abstract: The experiment of natural aging durability of T700/5288 carbon fiber reinforced plastic in the Wanning (Hainan Province) under the South China Sea environmental condition was carried out. The specimens were placed in natural environment for three years. Microscopic morphology, mechanical properties and thermal properties were researched. The result showed that the presence of thermo-oxidative aging and photo-oxidative aging caused the composite surface epoxy chemical degradation, surface fibers exposed, the specimen longitudinal compressive strength decreased by 19%, transverse compressive strength decreased by 14%. The other mechanical properties remained basically unchanged. The glass transition temperature was reduced by 27℃.

Key words: environmental aging; composites; epoxy resin; mechanical property

碳纤维复合材料以其高比强度与比模量、优异的抗疲劳性能、耐腐蚀性能与可设计性强等特点已广泛应用于航空航天等高科技领域^[1]。尽管复合材料具有很好的耐腐蚀性能,但聚合物基复合材料在自然环境下使用,受到热、氧、光、微生物、力、化学介质甚至电等环境因素的综合作用,这些环境因子通过不同机制作用于复合材料,导致其性能下降、状态改变、直至损坏变质,出现发硬、变黏、变脆、变色和失去光泽等特性,这些变化和现象称为自然环境老化^[2]。

为验证复合材料的耐久性,复合材料的耐老化性能引起了学术界的关注,近几十年来,科研工作者做了大量的研究工作,特别是复合材料人工加速老化的研究,主要包括湿热老化^[3-5]、化学侵蚀老化、紫外线加速老化等,相对而言,自然老化的研究进行的较少。针对南海地域的自然环境,将航空工业中大量应用的 T700/5288 碳纤维增强环氧树脂复合材料放置于位于

海南省万宁市兵器工业自然环境试验中心,经过自然老化 3 年后,研究其力学性能与热性能,以此了解热带海洋性气候对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

(1)单向碳纤维增强环氧树脂 T700/5288 复合材料层合板,厚度 1.85~1.88mm,由北京航空材料研究院提供。

(2)准各向同性铺层 $[45/0/-45/90]_{2s}$ 的碳纤维增强环氧树脂 T700/5288 复合材料层合板,厚度为 1.85~1.88mm,由北京航空材料研究院提供。

1.2 实验方法

(1)暴晒场地

暴晒场地为海南省万宁市。

(2)微观形貌与元素分析

老化试样表层微观形貌采用 S4800N 型扫描电子显微镜(SEM)观察。通过扫描电镜附带的能量散射 X 射线谱(EDX)进行复合材料表面与内部的元素半定量分析。

(3)复合材料力学性能的测试

试样拉伸试验采用宏达 2402 试验机进行测试;试样压缩试验、弯曲试验、层间剪切试验采用宏达 9102 试验机进行测试。复合材料纵向拉伸强度与模量按 GB/T 3354—1999 方法测试;复合材料纵向压缩强度与模量按 GB/T 3856—2005 方法测试;复合材料横向压缩强度与模量按 GB/T 3856—2005 方法测试;复合材料层间剪切强度按 GB/T 3357—82 方法测试;复合材料弯曲强度与模量按 GB/T 3356—1999 方法测试。

(4)动态热机械分析(DMTA)

采用 DMA Q800 型动态机械仪测试分析复合材料老化试样的动态力学性能,测定改性树脂的力学损耗因子($\tan\delta$),取 $\tan\delta$ 曲线峰值位置所对应的温度为

玻璃化转变温度 T_g 。测试条件:拉伸模式,频率 1Hz,温度范围 RT~300℃,升温速率 5℃/min,空气气氛。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

两块 T700/5288 经过自然老化 3 年后,原本光滑平整的平面,均有表层纤维外露现象,可以观察到表层纤维起毛并散乱的现象。通过切割试样可以明显发现,表层边缘出现严重起毛现象。

图 1 为老化试样的扫描电镜照片,图 1(a),(c)为老化试样表层的形貌,显示老化试样表层的树脂几乎完全降解,裸露出的纤维表层只附带很少的树脂颗粒,纤维与纤维之间有大量空隙无树脂填充,并有部分纤维完全脱离层合板表面出现纤维紊乱现象。将表层纤维去除,通过图 1(b),(d)观察内部微观结构可知内部纤维间完全浸润树脂,纤维与纤维之间树脂无空隙。

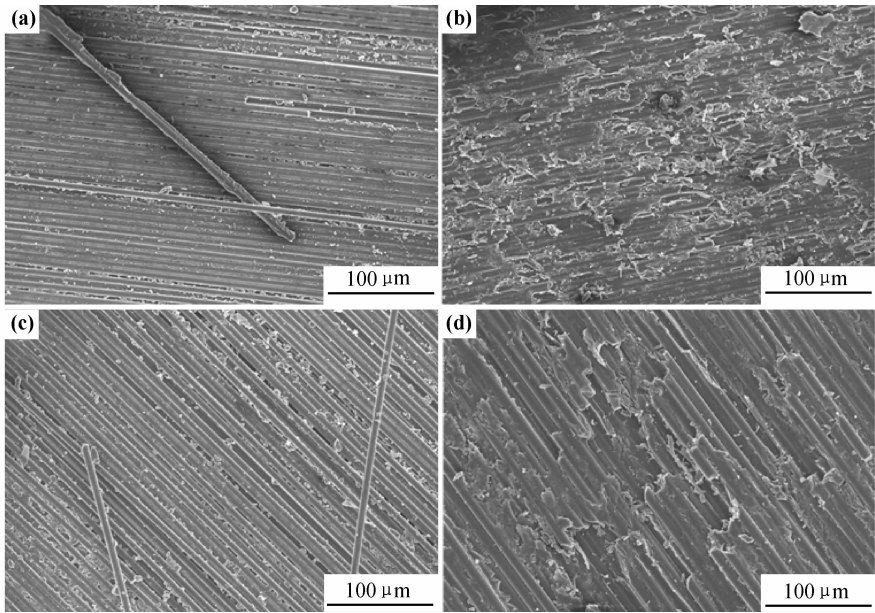


图 1 老化试样微观结构扫描电镜照片 (a)单向层合板表层;(b)单向层合板内部;
(c)[45/0/-45/90]_{2s}铺层层合板表层;(d)[45/0/-45/90]_{2s}铺层层合板内部

Fig.1 SEM images of the microstructure of the composites after 3 years of atmospheric aging (a)the surface of 0°-orientated laminates;
(b)the inner of 0°-orientated laminates;(c)the surface of [45/0/-45/90]_{2s} laminates;(d)the inner of [45/0/-45/90]_{2s} laminates

2.2 老化试样元素分析

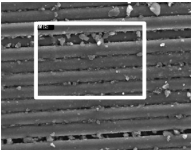
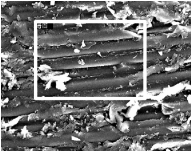
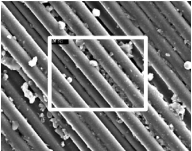
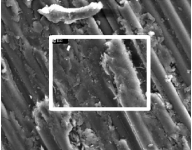
通过扫描电镜附带的 X 射线电子能谱(EDX)进行复合材料表面与内部的元素半定量分析,得到结果如表 1 所示。

纤维主要成分为碳元素,树脂可分析的主要成分为碳元素、氧元素与少量硫元素。由此可以通过氧元素的丰度来表征复合材料表层纤维的老化降解程度。

通过数据对比来看,试样内部氧元素含量更高,也即树脂含量更高,并有少量硫元素存在,而试样表层氧元素丰度低,并且没有检测到硫元素,这是由于试样表层树脂降解更加严重,随着树脂老化降解的发生,氧元素与硫元素大量流失。在试样表层探测到了氯元素的存在,表征了表层含有少量 NaCl,表明海南岛的热带海洋性气候对试样有盐介质的化学腐蚀作用。

表 1 老化试样 X 射线电子能谱

Table 1 EDX of the composites after 3 years of atmospheric aging

Sample	Image	Element	Atom fraction/%
The surface of 0°-orientated laminates		C	93.27
		O	6.30
		Cl	0.42
The inner of 0°-orientated laminates		C	91.64
		O	7.42
		S	0.94
The surface of [45/0/- 45/90]2s laminates		C	93.88
		O	5.62
		Cl	0.50
The inner of [45/0/- 45/90]2s laminates		C	89.53
		O	9.07
		S	1.40

通过老化试样表面微观结构的分析与元素分析可知,表面树脂发生了严重老化降解,其中影响最严重的为热氧老化与光氧老化过程。自然光中的可见光和红外线被复合材料表面吸收,在吸收部位变为热能使该处温度升高,促进氧化反应,会使复合材料基体发生热氧老化。热氧老化是高聚物在高温环境下与活性氧产生自由基而引发的自动催化过程。高分子链段会在氧的存在下发生断链生成自由基,活性自由基可能会组合生成小分子物质而流失。光氧老化是由于复合材料暴露在太阳光的情况下,基体会吸收紫外光而发生一系列复杂而有害的过程,这一过程为大气环境中的光氧老化。根据 Einstein 光化学当量法则(光化学第二法则),高分子老化行为主要取决于高分子材料吸收的单个光子能量与高分子材料的键能,当光子所具有的能量大于或等于高分子的键能时,会引发基体材料发生断链或使基体材料的分子电子轨道处在激发态,与大气中的活性氧发生反应,从而引发光氧化反应。

正是由于这两种老化机理的存在使老化试样表面树脂基体大量损失,出现表面纤维裸露,表面纤维起毛等现象,也由此影响了下面分析的力学性能与

热性能等。

2.3 静态力学性能分析

表 2 为复合材料试样老化前后力学性能对比数据。通过数据可知,自然老化对复合材料的压缩性能影响最为严重,纵向拉伸性能与弯曲性能略有提高,而压缩性能下降。其中纵向压缩强度性能降低 19%,横向压缩强度降低 14%。

由于复合材料的老化主要破坏形式为树脂基体的降解老化,对纤维没有影响,因此表现出了纵向拉伸与弯曲性能的不变或略有提高,而压缩性能是由纤维与基体共同承担,从而造成树脂基体的老化对其力学性能的影响比较严重。

表 2 老化试样力学性能

Table 2 Mechanical properties of the composites after 3 years of atmospheric aging

Item	Unaged specimen	Specimen after aging
Longitudinal tensile strength/MPa	2880	3143
Longitudinal tensile modulus/GPa	146	150
Longitudinal compress strength/MPa	1470	1192
Longitudinal compress modulus/GPa	128	118
Transverse compress strength/MPa	210	180
Transverse compress modulus/GPa	11.0	9.5
Flexural strength/MPa	1770	1871
Flexural modulus/GPa	120	126
Interlaminar shear strength/MPa	95.8	106

2.4 动态热机械分析

图 2 为测试自然老化 3 年后试样的 DMTA 谱图,通过谱图可知其玻璃化转变温度为 180℃。未老化试样 T_g 为 207℃,经过 3 年自然老化后,试样 T_g 降低 27℃。这是由于复合材料在长期外置过程中,除发生物理老化过程外,还发生了化学降解过程。复合材料

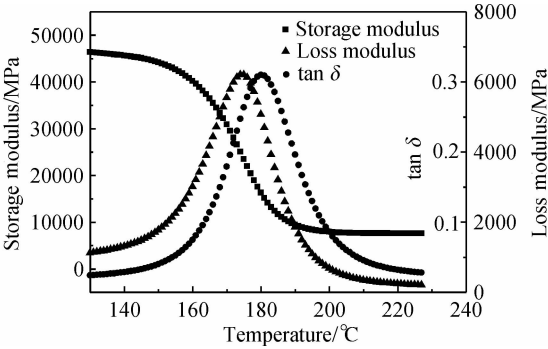


图 2 复合材料老化试样 DMTA 谱图

Fig. 2 DMTA curves of the composites after 3 years of atmospheric aging

- 位论文,1999.
- [2] 张凤英. 油溶性稠油降黏剂的研制与评价[D]. 南充:西南石油大学硕士学位论文,2006.
- [3] 罗塘湖. 含蜡原油流变特性及其管道输送[M]. 北京:北京石油出版社,1991.
- [4] 陈秋芬,王大喜,刘然冰. 油溶性稠油降黏剂研究进展[J]. 石油钻采工艺,2004,26(2):45—49.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [6] CASTRO L V, VAZQUEZ F. Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2008,22: 4006—4011.
- [7] DESHMUKH S, BHARAMBE D P. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89 (3): 227—233.
- [8] CRISTIANE X, DELLYO R S, ELIZABETE F. New additives for the pour point reduction of petroleum middle distillates[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(3): 599—604.
- [9] GLOZMAN E P, AKHMETOVA R S. Properties of asphaltenes and asphalts from various sources[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*,1975, 11(2): 107—109.
- [10] SHADI W H, MAMDOUH T G, NABIL E. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation[J]. *Fuel*, 2010, 89: 1095—1100.
- [11] RAFAEL M P, MARIA L M, BEATRIZ Z R, et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review

- [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 75: 274—282.
- [12] 王子军. 石油沥青质的化学和物理: II 沥青质的化学组成和结构[J]. *石油沥青*,1996,10(1): 26—36.
- [13] 朱莹,李俊台,马敬环,等. 高含蜡原油的双聚合物降凝剂的研制[J]. *油田化学*,2002,19(4):319—321.
- [14] YU P, LI C Y, ZHANG C Q, et al. Drag reduction and shear resistance properties of ionomer and hydrogen bond systems based on lauryl methacrylate[J]. *Petroleum Science*, 2011, 8(3): 357—364.
- [15] 韩涛,王晓云,于萍,等. 甲基丙烯酸十八酯基油溶性聚合物反应过程的在线红外研究[J]. *山东大学学报:工学版*,2011,41(2): 144—148.

项目资助:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2008CB617508)

收稿日期:2012-01-27;修订日期:2012-08-20

作者简介:吕小博(1984—),男,硕士,主要从事具有降黏功能的油品减阻剂研究,联系地址:山东省济南市经十路 73 号,山东大学千佛山校区化学与化工学院 1 号教学楼 328 室(250061),E-mail:lvxiaobo928@126.com

通讯作者:张长桥(1957—),男,教授,博导,主要从事化学反应工程的教学与科研工作,联系地址:山东省济南市经十路 73 号,山东大学千佛山校区化学与化工学院 1 号教学楼 328 室(250061),E-mail:zhangchqiao@sdu.edu.cn

(上接第 33 页)

基体在太阳光紫外线作用下,发生了共价键破坏的现象,使聚合物内的惰性官能团生成了活性自由基,从而引发材料的光降解过程;紫外线还通过引发和促进氧对树脂的作用,引发复合材料的热氧老化过程。由于光降解与热氧老化的存在,使树脂的化学链发生断裂,交联密度降低,从而造成 T_g 下降。

3 结论

(1)通过试样的微观形貌分析,试样表面出现了裸露纤维,表层树脂含量低。

(2)老化试样的纵向压缩强度与横向压缩强度降低,其他表征力学性能基本不变。

(3)老化试样玻璃化转变温度降低。

(4)试样在海南地区放置 3 年后,树脂基体出现了老化现象,表层树脂甚至出现了化学降解,并因此造成了力学性能与热性能的下降。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. *航空材料学报*, 2000, 20(1):46—54.
- [2] 李晓刚,高瑾,张三平,等. 高分子材料自然环境老化规律与机理

[M]. 北京:科学出版社,2011.7—8.

- [3] 吕小军,张琦,马兆庆,等. 湿热老化对碳纤维/环氧树脂基复合材料力学性能影响研究[J]. *材料工程*,2005,(11):50—53.
- [4] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究—I:热氧老化[J]. *航空学报*,2000,21(增刊):62—65.
- [5] CANDIDO G M, COSTA M L, REZENDE M C, et al. Hygro-thermal effects on quasi-isotropic carbon epoxy laminates with machined and molded edges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2008,39(3):490—496.
- [6] 吕新颖,江龙,闫亮. 碳纤维复合材料湿热性能研究进展[J]. *玻璃钢/复合材料*,2009,(3):76—80.
- [7] 黄力刚,杨志忠,阎宏,等. 复合材料耐碱性能的研究[J]. *纤维复合材料*,2008,(1):45—48.
- [8] 詹茂盛,刘德顺. 玻纤增强环氧树脂复合材料的酸雨循环老化性能与机理[J]. *玻璃钢/复合材料*,2007,(3):28—32.
- [9] SHOKRIEH M M, BAYAT A. Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2007, 41(20): 2443—2455.
- [10] 郭明映,李海斌,张晖,等. 紫外老化对芳纶/环氧复合材料性能和结构的影响[J]. *纤维复合材料*,2008,(1):35—38.

基金项目:国家 973 计划(2010CB631101)

收稿日期:2011-11-17;修订日期:2012-07-25

作者简介:张代军(1985—),男,硕士,研究方向为先进树脂基复合材料,联系地址:北京市 81 信箱 3 分箱(100095),E-mail:zhang.daijun@live.cn