

热氧、湿热和热水老化对 T300/BHEP 复合材料玻璃化转变温度的影响

詹茂盛¹ 李小换¹ 许文² 刘宇²

(1 北京航空航天大学材料学院,北京 100191)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 通过对碳纤维/环氧树脂复合材料(T300/BHEP)进行热氧、湿热和热水老化研究,得到了材料的质量变化率和 T_g 随老化条件的演变规律,分析了老化机理。结果表明:T300/BHEP 复合材料在热氧老化条件下,因后固化和自由体积收缩, T_g 升高;在湿热和热水老化条件下,因水分塑化作用和水对分子链间氢键的破坏, T_g 降低。三种老化条件下, T_g 与质量变化率均呈线性关系。对比 80℃ 热氧、80℃/RH75% 湿热和 80℃ 热水老化条件下的结果,发现水分的塑化作用对 T_g 的影响要大于因热的作用产生的后固化,且湿度越大, T_g 降低越明显。

关键词 热氧老化,热水老化,复合材料,玻璃化转变温度

Changes of T_g of T300/BHEP Composite in Thermo-Oxidative, Hygrothermal and Hot Water Aging Conditions

Zhan Maosheng¹ Li Xiaohuan¹ Xu Wen² Liu Yu²

(1 Beihang University, Beijing 100191)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The aging of carbon fiber/epoxy resin composite (T300/BHEP) in thermo-oxidative, hygrothermal and hot water aging conditions are studied, the changes of weight and glass transition temperature (T_g) with aging conditions are tested and analyzed the aging mechanisms. Results show that the T_g of T300/BHEP composite increases in thermo-oxidative aging conditions because of post curing and free volume shrinkage, and the plasticization of water causes decrease of T_g in hygrothermal and hot water aging conditions. In these three aging conditions, T_g is linear with the weight change ratio. Through contrasting the results of 80℃ thermo-oxidative aging, 80℃/RH75% hygrothermal aging and 80℃ hot water aging, the plasticization of water have more impact on T_g than post curing, and T_g decreases more significantly when the humidity is higher.

Key words Thermo-oxidative aging, Hot water aging, Composites, Glass transition temperature

0 引言

碳环氧结构复合材料老化性能和老化机理研究可以通过对老化过程中复合材料的 T_g 变化来考察,它既能反映温度、湿度、水分及时间对复合材料性能的影响,也可判明不同老化条件下影响复合材料性能变化的主导因素。

张艳萍和李晓骏等^[1-2] 研究表明,在较低温度下,因物理老化和后固化的作用,复合材料 T_g 升高;在较高温度下,因环氧树脂分子链的断裂和交联密度的减小,复合材料 T_g 降低。Y. C. Lin 等^[3] 研究表

明,湿热环境下的温度引起树脂进一步固化,使 T_g 提高;湿度对基体起增塑和水解作用,使 T_g 降低,两者的互相冲突导致了 T_g 值的波动。王晓洁等^[4] 研究表明, T_g 随湿热老化时间的延长先降低后趋于稳定,指出水对其影响主要发生在界面和基体中,随水含量趋于饱和, T_g 的变化也随之趋缓。G. C. Papanicolaou^[5] 等研究表明,随热水浸泡时间的延长,由于后固化的影响 T_g 增大,且 T_g 与老化时间的对数 $\lg t$ 是近似直线上升的关系。詹茂盛等^[6] 研究了环氧基复合材料的热老化,结果表明 T_g 降低。

收稿日期:2010-08-24;修回日期:2010-10-20

作者简介:詹茂盛,1954 年出生,教授,主要研究方向为高分子及复合材料。E-mail: zhanms@buaa.edu.cn

上述研究是限于某一老化条件的结果,对同一材料分别在热氧、湿热和热水老化条件下的性能和结构演变行为以及机理的异同点的研究文献甚少。对此,本文以碳纤维/环氧树脂复合材料(T300/BHEP)为对象,研究其在热氧、湿热和热水老化条件下的质量变化,以及三者的 T_g 演变规律,分析三种老化条件下的结构演变机理。

1 实验

1.1 材料

T300/BHEP 复合材料层压板。

1.2 老化条件

热水温度为 60、70、80 和 90℃,采用去离子水,老化时间为 12 d;湿热老化温度为 80℃,湿度为 RH75%,老化时间为 120 d;热氧老化温度为 60、80、100、120 和 140℃,老化时间为 120 d。

1.3 性能表征

1.3.1 质量变化

剪裁 T300/BHEP 复合材料层压板为 66 mm×12.5 mm×1.5 mm 试样。热氧和湿热老化的质量变化均是每隔一段时间取出试样,称取试样质量。热水老化是在精度为 1℃ 的恒温水浴锅中进行的,为避免试样边缘吸水影响试验结果,试验前将试样边缘进行封胶处理,然后把所有试样置于 60℃ 的真空烘箱内干燥至质量不再变化,再放入干燥器中冷却至室温;浸泡前先对试样称重并记下初始质量 M_0 ,在热水老化过程中,每隔一段时间对浸泡试样称重一次,直至达到吸水平衡。热水老化试样称重前将取出的试样用冷水浸湿棉布覆盖,待其冷却到室温,再用滤纸拭干表面水分,之后称重,具体操作可参考 ASTM D5229/D5229—92。质量变化率按式(1)计算:

$$M_i = \frac{M_i - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_i 为第 i 时刻试样的质量; M_0 为浸泡前干燥试样的质量。并且,T300/BHEP 复合材料热氧、湿热和热水老化的质量变化率分别用 $M_{i(RY)}$ 、 $M_{i(SR)}$ 和 $M_{i(RS)}$ 表示。

1.3.2 T_g

采用美国 TA 公司的 DMTA 2980 型动态力学热分析仪的三点弯曲变形模式测试 T_g 。频率为 1Hz,升温速率为 5℃/min,试样尺寸为 30 mm×8 mm×1.5 mm,取 $\tan\delta$ 曲线峰值位置所对应的温度为 T_g 。T300/BHEP 复合材料热氧、湿热和热水老化的 T_g 分别用 $T_{g(RY)}$ 、 $T_{g(SR)}$ 和 $T_{g(RS)}$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 不同老化条件下复合材料的质量变化率

从图 1(a)可看出,在老化初期短于 7 d 时,其质

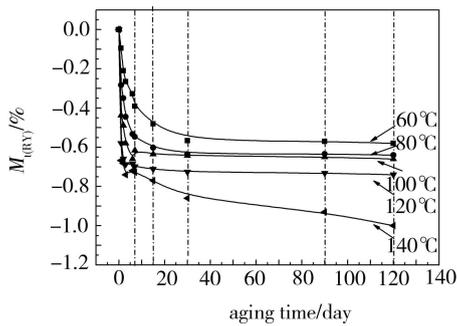
量变化率几乎呈直线下降,且温度越高,下降速度越快;老化时间在 7~30 d 时,120℃ 以下老化复合材料的质量变化率下降缓慢,开始趋于稳定,140℃ 下的质量变化率仍然随老化时间的延长而增大;经 120 d 热氧老化后,60、80、100、120 和 140℃ 老化的 T300/BHEP 复合材料质量变化率分别为 -0.56%、-0.63%、-0.64%、-0.72% 和 -1.0%。分析认为,质量损失有三个原因:(1)试样中易挥发份的散失(特别是水和一些小分子),成型试样内部存在水和残余小分子等一些挥发份,或试样在存贮过程中会吸水,初始阶段材料中的自由水和一些小分子的散失造成材料质量的直线下降,其次是材料中结合水的损失;(2)在热氧老化条件下,试样进一步发生交联反应,产生水等一些小分子,使质量减少,由 DMA 测试可知该反应主要发生在热氧老化的初始阶段,140℃ 热氧老化试样质量并未达到平衡,而是慢速下降,这可能是 140℃ 条件下,分子链进一步交联的缘故;(3)试样表面树脂富集区发生氧化分解也是材料质量损失的原因,且温度越高,这种氧化分解现象越明显。

由图 1(b)可知:在湿热老化初期即 7 d 之前,其质量变化率增加很快,之后几乎不发生变化,经 80℃/RH75% 湿热老化 120 d 的质量变化率为 0.55%。

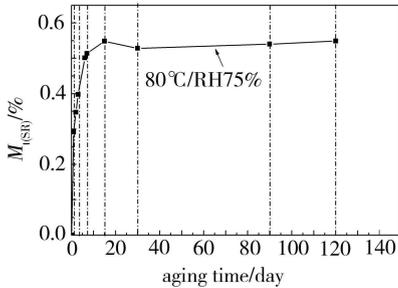
由图 1(c)可知:在老化初期,复合材料的质量变化率随时间延长持续增大,热水老化 6 d 后,基本上达到吸水平衡,60、70、80 和 90℃ 的平衡质量变化率分别为 1.20%、1.28%、1.33% 和 1.42%。

分析认为,吸水初期,材料的质量变化率几乎是线性增长,这个阶段主要是由树脂的浓度差控制的,符合 fick 扩散;水在吸湿的开始阶段首先进入材料内部的自由体积空间以及上述的气泡、裂纹等缺陷,故初期质量变化率较大。吸湿后期,质量变化率增长逐渐缓慢并趋于平衡。温度影响水分的吸收,因为扩散是热动力过程,温度的升高导致扩散系数的增大。因此,从图 1(c)中可以看出,随着温度的升高,质量变化率逐渐增大,且温度越高,越先达到平衡,且质量变化率也越高。

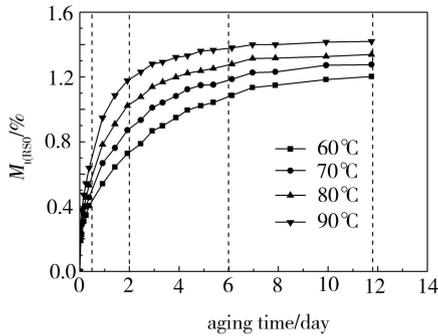
从图 2 中可以看出,达到吸水平衡时,三者的质量变化率分别为 -0.63%、0.55% 和 1.33%。三者质量变化较大的阶段均发生在老化 7 d 之前。其次,达到吸水平衡时,80℃ 热水老化的质量变化率是 80℃/RH75% 湿热老化的两倍以上,80℃ 热水老化与 80℃ 热氧老化质量变化率的差值接近 2%。这将影响复合材料的使用性能和老化机理。



(a) 热氧老化



(b) 湿热老化



(c) 热水老化

图1 三种老化条件下 T300/BHEP 复合材料的质量变化率与老化时间的关系

Fig.1 Weight change ratios of T300/BHEP composite in three different aging conditions

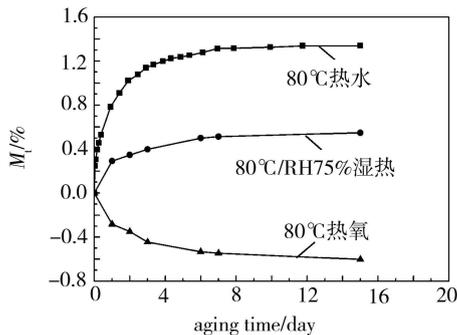


图2 三种老化条件下 T300/BHEP 复合材料的质量变化率随时间的变化

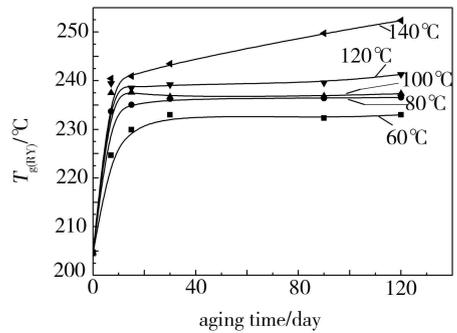
Fig.2 Weight change ratio of T300/BHEP composite in three different aging conditions

2.2 不同老化条件下复合材料动态力学性能

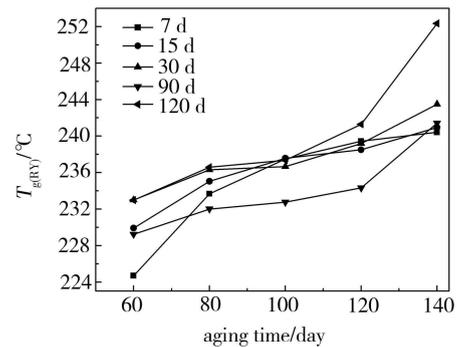
2.2.1 热氧老化

由图3(a)可知,T300/BHEP 复合材料经 60、80、100、120℃热氧老化后,其 $T_{g(RY)}$ 随热氧老化时间的延长先快速增大,15 d 之后, $T_{g(RY)}$ 趋向平衡。分析认为,在热氧老化过程中,自由体积的收缩和后固化是 $T_{g(RY)}$ 升高的原因,而自由体积的收缩和后固化在老化的初始阶段以较快速率进行,故 $T_{g(RY)}$ 的升高主要发生在老化初始阶段。但是,在 140℃热氧老化条件下,T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(RY)}$ 虽然也在 15 d 前升高较快,但 15 d 后,其 $T_{g(RY)}$ 继续缓慢升高,分析认为,在 140℃热氧老化条件下,可能是一些中等活性基团参与了反应,即发生了更深层次的固化交联反应的缘故。

从图3(b)可以看出, $T_{g(RY)}$ 随热氧老化温度的升高而增大。分析认为,这是因为热氧老化温度越高,后固化和自由体积收缩越明显的缘故。



(a) $T_{g(RY)}$ 和老化时间



(b) $T_{g(RY)}$ 和老化温度

图3 热氧老化 T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(RY)}$ 随老化条件的变化

Fig.3 T_g of T300/BHEP composite in thermo-oxidative aging conditions

将热氧老化 T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(RY)}$ 对各老化温度下的质量变化率 $M_{(RY)}$ 作图,得图4。可见,这时的 $T_{g(RY)}$ 随试样质量变化率的增大而增加,且近似直线,可用式(2)表示:

$$T_{g(RY)} = 205 - 47.92 M_{(RY)} \quad (M_{(RY)} \leq 0) \quad (2)$$

可见,在热氧老化过程中, $T_{g(RY)}$ 和 $M_{(RY)}$ 直接相关。这进一步说明热氧老化材料的水分的散失和后

固化产生的挥发性物质的散失是 T_g 升高的直接原因。

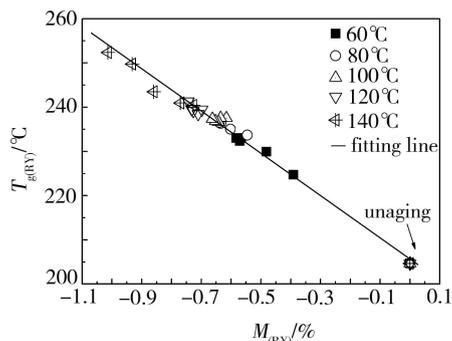


图4 T300/BHEP 复合材料热氧老化 $T_{g(RY)}$ 与 $M_{t(RY)}$ 的关系

Fig. 4 Relationship of T_g and $M_{t(RY)}$ of T300/BHEP composite in thermo-oxidative aging conditions

2.2.2 湿热老化

图5表示80°C/RH75%湿热老化T300/BHEP复合材料 $T_{g(SR)}$ 随老化时间的变化。可知,在老化15 d的初期, $T_{g(SR)}$ 降低很快;超过15 d, $T_{g(SR)}$ 几乎不变。分析认为, $T_{g(SR)}$ 降低是因水扩散进入树脂基体起到增塑剂作用,使基体溶胀,分子之间距离增大,破坏了分子链间的范德华力和氢键,减小了大分子链间的作用力,使分子链的运动能力增强。老化时间超过15 d时,吸湿平衡,所以 $T_{g(SR)}$ 趋于平衡。

将湿热老化T300/BHEP复合材料 $T_{g(SR)}$ 对质量变化率 $M_{t(SR)}$ 作图,得图6。可见, T_g 随质量变化率 $M_{t(SR)}$ 的增加而减小,两者呈近似直线关系,可用式(3)表示:

$$T_{g(SR)} = 205 - 34.66 M_{t(SR)} \quad (3)$$

可见,在湿热老化过程中, $T_{g(SR)}$ 和 $M_{t(SR)}$ 也直接相关。这进一步说明吸湿塑化作用是 T_g 降低的直接原因。

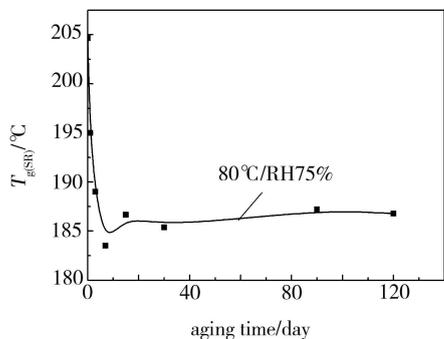


图5 T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(SR)}$ 与湿热老化时间的关系

Fig. 5 Relationship of T_g and aging time for T300/BHEP composite in hydrothermal aging conditions

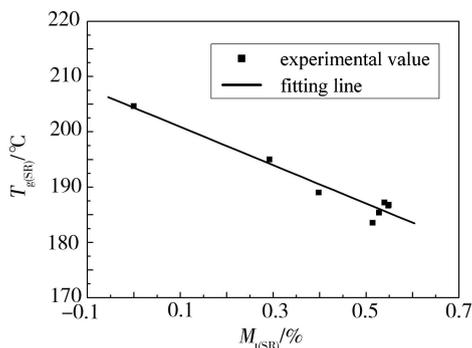


图6 湿热老化T300/BHEP复合材料的 $T_{g(SR)}$ 与 $M_{t(SR)}$ 的关系

Fig. 6 Relationship of T_g and $M_{t(SR)}$ for T300/BHEP composite in hydrothermal aging conditions

2.2.3 热水老化

根据图1(c)的吸水曲线,选择热水老化10 h、2 d、144和288 d做动态力学性能测试。

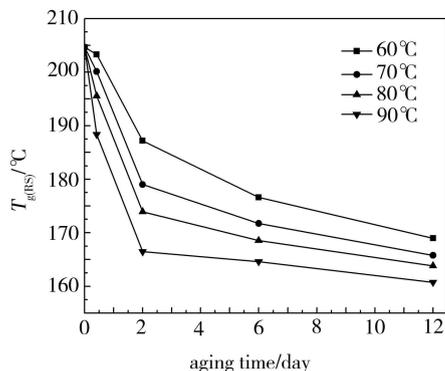
图7表示T300/BHEP复合材料的 $T_{g(RS)}$ 与热水老化温度和老化时间的关系。由图7(a)可知,与湿热老化类似,随热水老化时间的延长, $T_{g(RS)}$ 先是快速降低,而后趋于平衡。由图7(b)可知, $T_{g(RS)}$ 随热水老化温度升高而降低。分析认为,热水老化是热动力过程,高温导致水扩散能力和质量变化率增大,故 $T_{g(RS)}$ 减小。

将热水老化T300/BHEP复合材料的 $T_{g(RS)}$ 对 $M_{t(RS)}$ 作图,得图8。可见, $T_{g(RS)}$ 随 $M_{t(RS)}$ 的增加而减小,两者同样呈近似直线关系,可用式(4)表示:

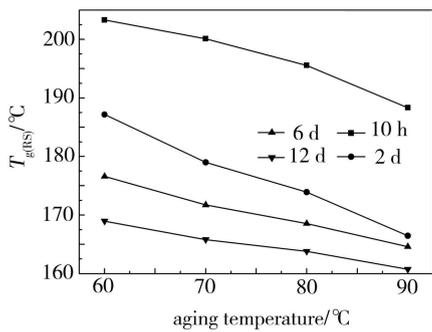
$$T_{g(RS)} = 212 - 35.06 M_{t(RS)} \quad (4)$$

可见,在热水老化初始阶段,用式(4)拟合稍有偏移,后期拟合效果较好。在热水老化过程中, $T_{g(RS)}$ 和 $M_{t(RS)}$ 也直接相关。这进一步说明热水塑化作用是 T_g 降低的重要原因。

为比较上述三种老化条件影响T300/BHEP复合材料 T_g 的效果,将80°C热氧老化、80°C/RH75%湿热老化和80°C热水老化的 T_g 随老化时间的变化作图,得图9。



(a) $T_{g(RS)}$ 和热水老化时间



(b) $T_{g(RS)}$ 和热水老化温度

图7 热水老化 T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(RS)}$ 随老化条件的变化

Fig.7 T_g of T300/BHEP composite in hot water aging conditions

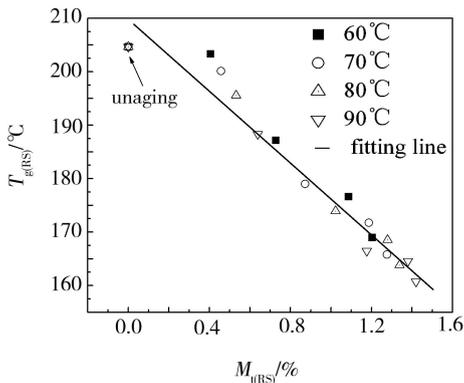


图8 热水老化 T300/BHEP 复合材料的 $T_{g(RS)}$ 与 $M_{l(RS)}$ 的关系

Fig.8 Relationship of $T_{g(RS)}$ and $M_{l(RS)}$ for T300/BHEP composite in hot water conditions

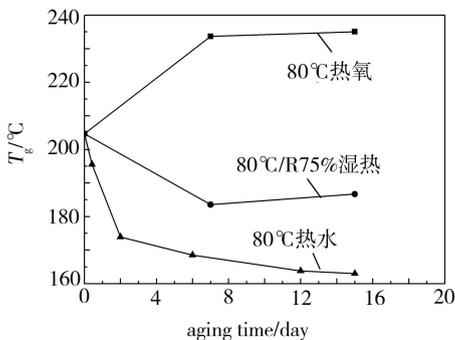


图9 三种老化条件下 T300/BHEP 的 T_g 与老化时间的关系

Fig.9 Relationships of T_g and aging time of T300/BHEP composites in three different aging conditions

可见,经 15 d 老化后,80℃ 热水、80℃/RH75% 湿热和 80℃ 热氧老化 T300/BHEP 复合材料的 T_g 变化值分别为 -42、-18 和 +30℃。说明 80℃ 下,水对基体的塑化作用大于因热对基体的后固化作用效果。

3 结论

(1) T300/BHEP 热氧老化时,由于后固化和自由体积收缩, $T_{g(RY)}$ 升高, $T_{g(RY)}$ 在 120℃ 以下热氧老化 15 d 之前,几乎是线性增大,而后基本平衡,但 140℃ 热氧老化条件下并未达到平衡,而是继续慢速线性增大,这可能是在该条件下材料发生了进一步的交联。同时, $T_{g(RY)}$ 随着质量的降低而增加,且分布近似一条直线,可以用式子 $T_{g(RY)} = 205 - 47.92 M_{l(RY)}$ ($M_{l(RY)} \leq 0$) 表示。

(2) T300/BHEP 湿热和热水老化时,由于水的塑化作用和水对分子链间氢键的破坏, T_g 降低,同时, T_g 随着质量变化率的增加而降低,且分布近似一条直线,湿热老化可以用式子 $T_{g(SR)} = 205 - 34.66 M_{l(SR)}$ 表示;热水老化可以用式子 $T_{g(RS)} = 212 - 35.06 M_{l(RS)}$ 表示。

(3) 通过对 T300/BHEP 在 80℃ 热氧、80℃/RH75% 湿热和 80℃ 热水老化条件下的对比,发现水分的塑化作用对 T_g 的影响要大于因热的作用产生的后固化,且湿度越大, T_g 降低越明显。

参考文献

- [1] 张艳萍,熊金平,左禹.碳纤维/环氧树脂复合材料的热氧老化机理[J].北京化工大学学报,2007,34(5):523-526
- [2] 李晓骏,许凤和,陈新文.先进聚合物基复合材料的热氧老化研究[J].材料工程,1999(12):19-22
- [3] Lin Y C, Chen Xu. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system[J]. Polymer, 2005, 46(25):11994-12003
- [4] 王晓洁,梁国正,张炜,等.湿热老化对高性能复合材料性能的影响[J].固体火箭技术,2006,29:301-304
- [5] Papanicolaou G C, Kosmidou T V, Vatalis A S. Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99:1328-1339
- [6] 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):28-33

(编辑 任涛)