

芳纶纤维/环氧树脂的湿热老化

石增强

(第二炮兵工程学院,西安 710025)

文 摘 分析了芳纶纤维/环氧树脂分子链结构与聚合态结构,论述了湿热对芳纶纤维/环氧树脂性能的影响,指出了研究芳纶纤维/环氧树脂老化的方法。

关键词 芳纶纤维,环氧树脂,复合材料,湿热老化

Hygrothermal Aging of Aramid Fibre/Epoxy Resin Composite Material

Shi Zengqiang

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025)

Abstract The aggregated state structure and molecule chain structure of aramid fibre/epoxy resin in the composite material is analyzed. And the influence of the humid and thermal conditions on the composite material is described. The study methods for aging of the aramid fibre/epoxy resin composite material's are indicated.

Key words Aramid fibre, Epoxy resin, Composite, Hygrothermal aging

1 前言

芳纶纤维/环氧树脂以其高比强度和比模量,已经成为航空、航天领域被广泛应用的先进复合材料^[1]。但是芳纶纤维/环氧树脂在使用和储存期间不可避免地要受到湿热作用,会使其力学性能发生变化。复合材料的湿热老化是其经受吸湿、温度和应力联合作用而产生的退化过程。湿热环境对复合材料性能的影响主要是通过树脂基体、增强纤维以及树脂/纤维粘接界面的破坏而引起性能的改变。在吸湿过程中,材料的内部会产生溶胀应力,而温度变化将产生热应力,这两种内应力的反复作用并达到一定程度时就会引起应力开裂,甚至形成龟裂纹,而含损伤复合材料层压板在长期湿热环境下将最终形成宏观裂纹等^[2~4]。本文根据相关文献资料分析了湿和热对芳纶纤维/环氧树脂性能的影响,并指出了复合材料老化性能评估和分析的方法。

2 芳纶纤维/环氧树脂的结构分析

凡聚合物大分子的主链由芳香环和酰胺键构成,且其中至少35%的酰胺基直接键合在芳香环上,每个重复单元的酰胺基中的氮原子和羰基均直接与芳香环中的碳原子相连接并置换其中的一个氢原子的聚合物称为芳香族聚酰胺树脂,由它纺成的纤维总称

为芳香族聚酰胺纤维(简称芳酰胺纤维),我国定名为芳纶纤维^[5]。典型的芳纶纤维有:美国杜邦公司生产的Kevlar系列纤维(PPTA),原苏联生产的CBM纤维和AMOC纤维(亦有文献称为AMROS纤维或F-12),据文献[6]显示AMOC就是PPTA(聚对苯二甲酰对苯二胺)溶液和CBM(聚对芳酰胺苯并咪唑)溶液以一定比例混合抽丝而得到的一种“过渡结构”。国产的芳纶、芳纶和芳纶,以及目前最为看好的PBO系列纤维,其分子结构式如图1所示,环氧树脂的结构见图2^[7]。

从图1、图2可以看出芳纶纤维和环氧树脂都属杂链高分子,分子链上除了具有碳原子外还有氧、氮原子,碳原子与这些杂原子之间以共价键相连,由于这些组分化学结构的主链上含有官能团,容易发生水解、醇解和酸解等副反应。像酰胺基、醚键、胺基等都是亲水基团,在一般贮存环境中,芳纶纤维/环氧树脂容易吸湿水解。在芳纶纤维中酰胺基上的氢能够和相邻分子中的羰基结合成氢键,构成准梯形聚合物。环氧树脂中的环氧基在固化时可以与纤维材料形成醚键结合的三维立体网络结构^[8]。由于氢键的作用力远小于化学键,在外界因素的影响下氢键被破坏的可能性较大;同时在外力作用下,大分子的取向与分

收稿日期:2008-04-28;修回日期:2008-05-26

作者简介:石增强,1979年出生,博士研究生,主要研究方向为导弹武器发射系统生存技术。E-mail: shizengqiang@yahoo.com.cn

子热运动的解取向是一对相互矛盾的过程,在升温或溶胀时,分子链有可能会发生自发的解取向,因此随

温度升高,复合材料的结晶度和取向度会下降,同时水分的进入也会破坏复合材料的网状结构。

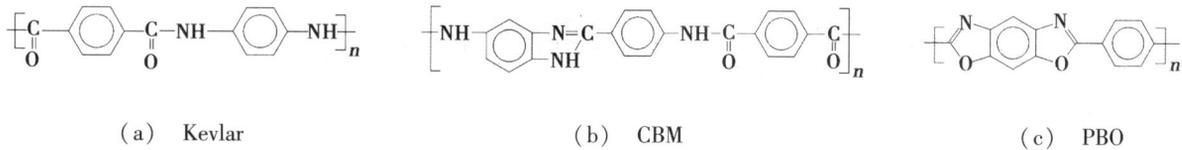


图1 各种芳纶纤维的分子结构式
Fig. 1 Structural formula of different kinds of aramid fiber

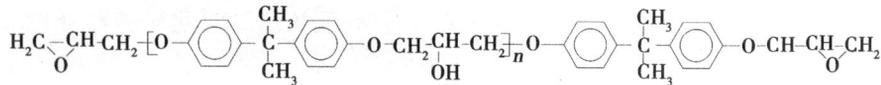


图2 环氧树脂(双酚A型二缩水甘油醚)分子结构式
Fig. 2 Structural formula of epoxy resin (diglycidol ether of bisphenol A)

3 芳纶纤维/环氧树脂湿热老化分析

3.1 水对复合材料性能的影响

芳纶纤维/环氧树脂在湿热条件下,水主要有以下几个方面作用。一是水分子逐步渗透到材料体系内部,由于芳纶纤维和环氧树脂中有大量氢键存在,有研究表明芳纶纤维和环氧树脂吸湿后,因为水的存在将破坏这些氢键,从而破坏其网状结构^[9]。二是芳纶纤维、环氧树脂中含有酰胺基、醚键、胺基等亲水基团,水分子的渗入导致芳纶纤维和环氧树脂可能发生水解反应(图3),分子量显著下降^[10]。文献[11]指出经湿热老化的芳纶/环氧树脂复合材料,经单丝拔出试验后,纤维表面比未经湿热老化的表面光滑,未经湿热老化的纤维表面附着有环氧树脂,单丝拔出试验中以基体的破坏为主。发生水解反应的复合材料吸湿是不可逆的^[12],导致材料的力学性能下降。三是水分子由复合材料表面逐渐浸透于界面,削弱界面化学键,甚至使其断裂,降低了环氧树脂与芳纶纤维的粘接强度,导致纤维与树脂之间的脱粘^[13~14]。但文献[15]的研究表明,水分的进入对树脂基体有一定的增塑作用,它会提高材料的冲击韧性。

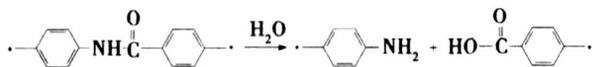


图3 芳纶的水解反应
Fig. 3 Hydrolyzation reaction of aramid

3.2 温度对复合材料的性能影响

温度对芳纶纤维/环氧树脂性能的影响有以下几个方面。一是在不同温度下,复合材料在水分扩散期间的老化机理不同,文献[9]指出,在低于70℃时,复合材料中水的扩散主要以结构松弛为主,在高于90℃以后,复合材料中的水开始发生水解反应。二是随着温度的升高,水汽向其内部的扩散能力加大,同

时高温下分子链的热运动加剧,分子间的作用力减弱,自由体积增大,有利于水分的进入,温度可以加速水分进入复合材料的速度和强度^[16]。文献[17]指出,由于湿扩散行为是一个热活性过程,随着温度的升高,水在复合材料中的扩散系数不断增加。三是复合材料的聚集态结构也会因热而发生改变,例如芳纶纤维的结晶度和取向度会在温度升高时下降。毕冬冬等^[18]利用X射线衍射方法研究了PPTA的热老化,发现在380℃左右出现拐点,晶粒尺寸长大,结晶度提高,晶体取向度增加同时晶格畸变增大。通过DSC谱图进一步确认了纤维在热老化处理过程中的二次结晶,表明它是热老化处理后纤维模量大幅度提高的主要原因。四是随着温度的升高,复合材料中树脂基体将会发生后固化反应,文献[19]指出后固化消除了部分残余应力,使基体性能提高,同时后固化还能使纤维与树脂的粘结性能有所改善,从而导致复合材料的强度有一定增加。

3.3 综合湿热条件下复合材料的性能变化

从上述分析来看,湿和热对复合材料性能的影响有两个方面:一方面,无论是水分在复合材料中的扩散,还是温度的升高,都有降低复合材料性能的可能。另一方面水分在树脂基体中还能起到增塑作用,提高材料的冲击韧性。热的后固化作用也能提高复合材料的强度。因此,文献[13]通过对T700纤维/环氧和F-12纤维/环氧两种复合材料进行长时间湿热老化研究,结果表明,湿、热两种作用对复合材料结构有促进和抵消两种效果,使复合材料性能变化较单纯热或湿作用更为复杂。

4 复合材料湿热老化的研究方法

4.1 湿热老化试验方法

目前复合材料的老化研究主要有两类方法:一类是自然老化方法,它是评价高聚物基复合材料老化特性较真实的方法,但该方法有周期长、环境因素无法

控制、试验结果重复性差等缺点^[20~21];另一类是人工老化方法,即利用人工方法在室内或设备内模拟近似于大气环境条件或某种特定的环境条件,并强化某些因素,以期在较短时间内获得结果。但是二者之间的相关性,至今仍少有文献报道。

4.2 复合材料湿热老化分析手段

确定了湿热老化的试验方法,还需对老化后的复合材料性能,主要是力学性能进行评价,并分析芳纶/环氧树脂的湿热老化机理。复合材料结构的变化必定会导致性能的改变。随着科学技术的发展,人们利用现代分析技术和先进的仪器分析方法,完全可以测定出高分子链的结构以及高分子聚合物的聚集态结构。高分子结构分析涉及的仪器很多,主要有电磁波谱法、热分析、色谱法、电磁辐射的衍射与散射、电子分析法等五大类^[22]。针对芳纶纤维/环氧树脂,一是利用 FTIR 和 XPS 对其在湿热老化前后的官能团吸收峰、组分所处状态进行测试和分析,以检验在湿热老化条件下,是否有官能团的改变、化学键的断裂等化学反应,即是否有水解和后固化反应。二是通过 XRD 对芳纶纤维的结晶度和取向度进行测试,分析其在聚集态结构方面有何变化。三是利用 DMA 对芳纶纤维、环氧树脂基体、单向层合板进行动态热机械分析,从热性能与结构的关系反推材料的结构变化。

4.3 复合材料湿热老化寿命预测方法

复合材料的老化寿命预测方法主要有两大类,一类是从复合材料的老化动力学出发,根据对老化机理的研究,从复合材料的结构参数变化推测复合材料的性能变化,以结构与性能之间的关系建立物理数学模型。另一类是从复合材料性能出发,根据加速老化与自然老化实验的测试值,讨论两者之间的相关性,以此建立寿命预估的半经验公式。

文献[23]从老化动力学出发,分析比较了线性关系法、动力学曲线直线化法、作图法、数学模型法等四种预测方法。指出由于数学模型法包容了线性关系法、动力学曲线直线化法、作图法三种预测方法,综合了它们的优点,便于将老化机理和宏观性能变化、环境试验和计算机模拟有效地结合在一起,是目前既可靠又可行的材料性能变化预测研究方法。目前数学模型的构成多采用 $P = F(t)$ 的动力学方程式, P 是性能残余率, t 是老化时间。该方程的具体表达式依赖于材料老化机理,因此研究高分子材料在模拟条件下的微观结构变化与宏观性能变化的对应关系是建立数学模型的基础。动力学表达式明确后,通过反应速率常数 K 与阿累尼乌斯方程结合起来,得到 $P = F(t, T)$ 的表达式(T 为老化温度),然后利用试验数据,在计算机上进行数值处理,最终拟合出式中各系数。

俄罗斯的 G. G. 古尼耶夫等人认为,复合材料在老化过程中存在有强度增强和损伤两个过程^[24],由宇航材料工艺 2008 年 第 5 期

此,提出了中值老化寿命和剩余强度之间的关系式:

$$S = S_0 + (1 - e^{-t}) - \ln(1 + t) \quad (1)$$

式中:反映材料的固化程度; S_0 为材料和外部环境参数,反映强化速率特征; t 反映材料抵抗裂纹扩展的能力; k 反映外部环境的侵蚀性能参数; S 为复合材料老化 t 时间后的强度; S_0 为复合材料初始强度。

工程应用表明,该公式能比较好地描述聚合物基复合材料老化规律。但(1)式给出的是一个剩余强度的均值,其曲线是中值曲线,即它的可靠度为 50%。肇研、梁朝虎^[25~26]在(1)式的基础上,建立了聚合物基复合材料高置信度、高可靠度加速老化寿命与剩余强度之间的数学关系式:

$$S_R = S_0 + (1 - e^{-t}) - \ln(1 + t) - k_R(t) \quad (2)$$

式中: S_R 为复合材料老化 t 时间后的强度; $k_R(t)$ 是置信度为 γ 、可靠度为 R 的二维单侧容限系数; σ 为老化剩余强度的标准差。

由(2)式可以求出老化剩余强度的 A 基值(对应于 95% 置信度、99% 可靠度的老化剩余强度最小值)、B 基值(对应于 95% 置信度、90% 可靠度的老化剩余强度最小值)以及高置信度、高可靠度的老化寿命曲线。针对复合材料老化数据少,还提出了确定高置信度、高可靠度加速老化方程中参数的小子样方法。该方法通过百分回归分析对不同时间的加速老化数据进行整体推断,开发利用了不同时间的加速老化数据之间相互提供的“横向信息”,使其可利用的信息量远远大于传统的对不同时间的加速老化数据只能分别进行处理的成组试验法,大大提高了预测精度。

根据芳纶纤维/环氧树脂的湿热老化分析,上述两种方法都可以运用,第二种方法更贴近实际。

5 结语

(1)从芳纶纤维/环氧树脂的结构来看,在湿热环境下,发生水解反应的可能性较大。同时聚集态结构也会因湿热的影响而变化。

(2)对芳纶纤维/环氧树脂进行湿热老化分析,水分的存在会破坏复合材料的网状结构,能导致水解反应的发生,破坏界面的粘结性能的同时起到增塑作用。而热的作用主要是加速湿气的扩散,破坏材料的聚集态结构的同时还导致树脂基体的后固化反应。综合起来,湿热对复合材料的性能影响有促进和抵消两方面作用。

(3)对芳纶纤维/环氧树脂进行湿热老化研究,主要是进行人工加速湿热老化试验,并利用如 FTIR、XPS、XRD、DMA 等近代测试分析技术进行结构分析,最后通过建立数学模型或通过中值老化寿命和剩余强度之间的关系进行复合材料的老化寿命预估。

(下转第 16 页)

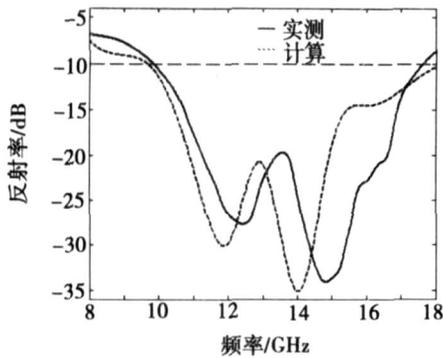


图 7 实验测试与数值计算数据对比图

Fig 7 Comparison of experiment and calculating result

4 结论

基于雷达吸波材料“薄、轻、强、宽”的设计要求,建立了多目标规划模型,对复合型雷达吸波材料的结构进行优化。将基本遗传算法改进为自适应-混合遗传算法,从种群初始化、遗传过程等方面,克服了基本遗传算法的最优解局部化、求解过程震荡等缺点,改善了运算效率和求解精度。通过计算,得到了吸波

材料的最优设计方案,确定了各层的组分材料及厚度。依据最优方案制备了实验样板,通过对比测试和数值计算结果,证明基于改进型自适应混合遗传算法的数值计算比较准确,其结果可以用作指导复合型吸波材料的结构优化设计,对降低结构设计实验成本和提高设计效率具有重要的现实意义。

参考文献

- 1 Michielssen E. Design of lightweight, broad-band microwave absorbers using genetic algorithms. IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, 1993; 41(6~7): 1 024 ~ 1 031
- 2 周明,孙树栋. 遗传算法原理及应用. 北京:国防工业出版社, 1999
- 3 康青. 新型微波吸收材料. 北京:科学出版社, 2006
- 4 唐宏,赵晓鹏,邢丽英等. 多层吸波材料的数值优化设计. 微波学报, 2003; 19(3): 55 ~ 58
- 5 刘列等. 薄、轻、宽吸波涂层的优化设计. 宇航材料工艺; 1996; 26(4): 8 ~ 11
- 6 朱立群,古璟. 薄型多层雷达吸波材料结构设计与发展. 表面技术, 2007; 36(3): 49 ~ 52

(编辑 任涛)

(上接第 3 页)

参考文献

- 1 赵克熙. 原苏联芳纶复合材料研究进展及其在固体发动机壳体上的应用. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 8 ~ 19
- 2 郑锡涛等. 湿热老化对复合材料层压板强度的影响. 航空学报, 1998; (4): 462 ~ 465
- 3 郭宝春等. 湿热老化对氰酸酯树脂/酚醛环氧树脂混合物结构与性能的影响. 复合材料学报, 2002; (3): 6 ~ 9
- 4 Hutapea P, Yuan F G. The effect of thermal aging on the mode- inter laminar fracture behavior of a high-temperature M7/LaRC - RP46 composite. Composites Science and Technology, 1999; 59: 1 271 ~ 1 286
- 5 胡保全,牛晋川. 先进复合材料. 北京:国防工业出版社, 2006
- 6 于春茂,魏月贞等. AFMOC - 纤维组成结构与结晶的研究. 合成纤维工业, 2000; 23(1): 45 ~ 48
- 7 陈平,王德中. 环氧树脂及其应用. 北京:化学工业出版社, 2004
- 8 李成功等. 航空航天材料. 北京:国防工业出版社, 2002
- 9 Li Rongbao. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites Doctor paper of Macromolecular Science and Engineering in The University of Michigan, 2001
- 10 Yang H H, John Wiley, Sons. Kevlar Aramid Fiber 1992
- 11 Kazuto Tanaka, Kohji Minoshima, Witold Grela et al. Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption. Composites Science and Technology, 2002; 62: 2 169 ~ 2 177
- 12 Sala G. Composite degradation due to fluid absorption. Composites: Part B, 2000; 31: 357 ~ 373
- 13 王晓洁. 湿热老化对高性能复合材料性能的影响. 固

体火箭技术, 2006; 29(4): 301 ~ 304

- 14 Cervenka A J, Bannister D J, Young R J. Moisture absorption and interfacial failure in aramid/epoxy composites. Composites Part A, 1998; 29: 1 137 ~ 1 144
- 15 孙红霞. 复合材料的湿环境下的性能研究. 天津工业大学硕士学位论文, 2005
- 16 杨亚文. 碳纤维环氧树脂复合材料的吸湿行为. 机械制造, 2005; 43(486): 71 ~ 72
- 17 Sereira Z, Adda Bedia E A, Tounsi A. Effect of temperature on moisture absorption in a bismaleimide resin and its carbon fiber composites. Composite Structures, 2006; 72: 383 ~ 392
- 18 毕冬冬,潘智存. 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维在热处理时的二次结晶. 高分子学报, 1991; (1): 64 ~ 70
- 19 迟倩萍,韩丽华,张淑萍. Amos 环氧 FRP 模压板耐库存和湿热性能的研究. 纤维复合材料, 2003; (2): 40 ~ 41
- 20 张亚娟,齐暑华. 复合材料老化方法研究进展. 工程塑料应用, 2002; 30(1): 39 ~ 41
- 21 王俊,揭敢新. 高聚物的老化试验装备环境工程. 装备环境工程, 2005; 2(3): 47 ~ 53
- 22 朱诚身. 聚合物结构分析. 北京:科学出版社, 2004
- 23 芦艾,王建华. 高分子材料库存条件下性能变化研究方法. 四川化工与腐蚀控制, 2000; 3(4): 34 ~ 37
- 24 古尼耶夫 M. 聚合物基复合材料的寿命预测. 材料工程, 1994; (2): 21 ~ 24
- 25 肇研,梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法. 航空材料学报, 2001; 21(2): 55 ~ 58
- 26 肇研,梁朝虎. 聚合物基复合材料加速老化规律的研究. 航空工程与维修, 2001; (6): 37 ~ 39

(编辑 吴坚)