

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.020

环氧树脂及其复合材料酸性盐雾老化机理及性能

张瑾^{1,2}, 杨成瑞³, 李鹏³, 李凤^{1,2}, 胥成亮^{1,2}, 郭志永^{1,2}

(1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心, 山东东营 257000;

2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田检测评价研究有限公司, 山东东营 257000; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 现役油田用玻璃纤维增强复合材料(GFRP)常工作于酸性盐雾条件之中, 为研究盐雾溶液在树脂、GFRP中的扩散行为, 分析老化机理及性能, 制备了环氧树脂浇铸体及其 GFRP NOL 环, 进行为期 50 天酸性盐雾老化试验。X 射线光电子能谱分析, 能谱分析结果表明, 溶液中的金属离子、非金属离子由于体积、电荷平衡的限制难以进入材料内部, 材料性能劣化主要是由于水分子、H⁺ 的扩散造成的, 其扩散行为符合 Fick 扩散定律, 扩散系数为 $7.26 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{h}$ 。傅里叶变换红外光谱显示, 靠近外部盐雾溶液的部位, 树脂受损严重, 形成更多的分子间氢键, 推测水分子、H⁺ 沿树脂厚度方向不是均匀分布的。水分子对树脂高分子交联网络产生溶胀作用、在界面产生应力降低界面性能, 扫描电子显微镜测试表明, 出现了界面脱黏现象; H⁺ 会促进酯基的水解并且破坏纤维的完整性, 玻璃纤维表面产生了裂纹。老化 50 d 后 GFRP 的玻璃化转变温度降低、力学强度下降, 层间剪切强度、拉伸强度保留率分别为 80.79%, 80.22%。

关键词: 复合材料; NOL 环; 盐雾老化; Fick 扩散; 力学强度; 微观形貌

中图分类号: TB332TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0121-08

Acid Salt Spray Aging Mechanism and Performance of Epoxy Resins and Their Composites

Zhang Jin^{1,2}, Yang Chengrui³, Li Peng³, Li Feng^{1,2}, Xu Chengliang^{1,2}, Guo Zhiyong^{1,2}

(1. Technical Testing Center of Sinopec Shengli Oil Fields Branch, Dongying 257000, China; 2. Test Assessment and Research Co., Ltd., of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying 257000, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : In order to study the diffusion behavior of salt spray solution in resin and glass fiber reinforced composite (GFRP) and analyze the aging mechanism and performance, the NOL ring of epoxy resin casting body and its GFRP was prepared and tested for 50 days in acidic salt spray aging. The results from X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Differential System analyses show that the metal and nonmetal ions in solution are hardly able to enter the prepared polymer due to the limitations caused by volume and charge balance. The degradation of material properties is mainly caused by the diffusion of water molecules and H⁺. The diffusion behaviors followed the Fick's law of diffusion, where the diffusion coefficient is $7.26 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{h}$. Fourier Transform Ioncyclotron Resonance shows that a resin near the external salt spray solution is severely damaged. Thus, additional intermolecular hydrogen bonds are formed. It was speculated that water molecules and H⁺ are not evenly distributed along the thickness direction of the resin. The water molecules produced a swelling effect on the polymer crosslinking network, resulting in stress at the interface and reduction of the interface properties. Scanning electron microscope (SEM) demonstrates the occurrence of an interface debonding phenomenon. Meanwhile, H⁺ promoted the hydrolysis of ester group, which destroyed the fiber integrity and resulted to the formation of cracks on the surface of a glass fiber. After the 50-day aging test, the glass-transition temperature and mechanical strength of the GFRP deteriorate. The retention rate of shear and tensile strengths are 80.79% and 80.22% of the original levels, respectively.

Keywords : composites ; NOL ring ; salt spray aging ; Fick diffusion ; mechanical strength ; microscopic morphology

基金项目: 中国石化股份公司重点实验室项目(KL20043), 中国石化股份公司材料处项目(421069-1)

通信作者: 李鹏, 博士, 副教授, 主要从事高性能树脂、纤维增强树脂基复合材料方面的研究

收稿日期: 2023-01-12

引用格式: 张瑾, 杨成瑞, 李鹏, 等. 环氧树脂及其复合材料酸性盐雾老化机理及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 121-128.

Zhang Jin, Yang Chengrui, Li Peng, et al. Acid salt spray aging mechanism and performance of epoxy resins and their composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 121-128.

纤维增强树脂基复合材料具有轻质、高强^[1]、耐腐蚀^[2]等特点,在航空航天、国防建筑、化学工业等领域^[3]应用广泛。环氧树脂作为基体材料,兼具耐腐蚀性能优异、与增强纤维化学相容性良好^[4]等优势,适用于石油工业领域^[5]。玻璃纤维具有良好的耐热性、化学稳定性以及优异的拉伸强度^[6],经缠绕成型制备的玻璃纤维增强环氧树脂复合材料管道^[7]、储罐^[8]在油气运输、储存等方面也有广泛的应用。以上的应用使环氧树脂及其复合材料暴露于恶劣外部环境中^[9],长时间的暴露会使得材料的性能发生改变。

目前,油田开采进入特高含水期,复合材料制品的服役环境越来越复杂^[10]。原油开采过程中需通过注水、酸化^[11]提高产量,采出污水中含有的 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 等离子^[12]会对复合材料管材、储罐等设施造成严重腐蚀,甚至发生泄露事故,造成经济损失。因此通过酸性盐雾试验模拟复合材料制品的工作环境、研究复合材料的老化机理尤为重要。

酸性盐雾条件下复合材料的老化主要是由于温度、水分子、金属/非金属离子、 H^+ 等因素的共同作用,导致树脂基体、玻璃纤维以及两者之间的界面产生不可逆损伤引起的。对于玻璃纤维而言,中性或者碱性老化条件下由于其本身的惰性以及外部树脂的保护,性能变化不明显^[13];酸性介质中, H^+ 可以与玻璃纤维表面的金属离子(Na^+)发生离子交换反应,导致金属离子从玻璃纤维的外层中浸出,纤维的完整性遭到破坏,老化后的纤维表面出现了裂纹^[14]。 H^+ 的存在还会促进树脂基体内部酯基官能团的水解,外部介质中的其他离子(Na^+ 、 Cl^- 等)也可与聚合物基体发生反应,对高分子交联网络产生破坏^[15]。

在水分、温度的作用下,复合材料性能的劣化是由树脂内部小分子物质的溶出^[16]、基体降解^[17]、界面性能退化^[18]造成的。对于树脂而言,水分子可以通过树脂分子链之间自由体积以及成型过程中的缺陷、微裂纹等部位进入材料内部;复合材料由于界面的存在,水分子可以沿纤维与树脂间的界面在材料内部以更高的速率进行扩散^[19]。水分子对材料的影响可以分为以下几种:树脂基体吸附的水分子可以造成树脂基体的溶胀,对树脂基体产生增塑作用^[20];水分子与树脂中的极性官能团^[21](醚基、羟基)结合生成氢键并且导致树脂官能团^[22](酯基)的水

解;在复合材料界面处由于纤维与树脂吸湿膨胀率的差异,在此处会产生应力。

树脂高分子链微观结构改变后,玻璃化转变温度(T_g)、力学性能均出现不同程度的降低^[23];水分子破坏纤维与树脂之间的分子间作用力,靠近界面的树脂产生微裂纹^[24],出现界面脱黏等弱界面现象,对复合材料的静态力学性能、动态力学性能^[25]产生不利影响。

为了更好地表征盐雾老化环境对于复合材料界面产生的影响,通过缠绕成型制备玻璃纤维增强环氧树脂复合材料NOL环^[26]并按照相同的固化工艺制备环氧树脂浇注体,置于酸性盐雾老化试验箱内进行老化试验。分别对不同老化周期的复合材料进行质量变化率、力学性能测试,分析材料性能劣化的趋势,结合X射线光电子能谱分析(XPS)、能谱分析(EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试对盐雾溶液在复合材料环氧树脂浇注体中的扩散行为进行研究;采用扫描电子显微镜(SEM)观察拉伸破坏后试件破坏状况,研究盐雾老化对于纤维、复合材料界面产生的影响,为油田中盐雾条件下缠绕成型复合材料的应用提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂:E54,BE186,长春化工有限公司;
甲基四氢苯酚:武汉曙尔生物科技有限公司;
苄基三乙基氯化铵:山东信恒化工有限公司;
玻璃纤维:1200 tex,欧文斯科宁复合材料(中国)有限公司。

1.2 仪器及设备

盐雾腐蚀试验箱:YWX/Q-150型,北京雅士林设备实验有限公司;

XPS仪:ESCALAB 250型,美国赛默飞世尔科技公司;

EDS仪:X-act-one型,英国牛津仪器科技有限公司;

FTIR仪:Tracer-100型,日本岛津公司;

分析天平:Precisa-XB 220 A型,瑞士普瑞赛斯有限公司;

万能材料试验机:100 kN型,济南时代试金有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA450型,法国麦特韦伯有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):EVO-15型,德国卡尔蔡司光学有限公司。

1.3 样品制备

通过缠绕成型工艺制备玻璃纤维增强环氧树脂复合材料NOL环,基本流程如下:

(1)玻璃纤维干燥。将玻璃纤维置于烘箱中于80℃温度下干燥8h。

(2)树脂胶液配制。环氧树脂与甲基四氢苯酐按照100:73的质量比(以下均为质量比)配制A料,充分搅拌均匀;甲基四氢苯酐与苄基三乙基氯化铵按照85:15的比例配制B料,于80℃条件搅拌均匀;A料、B料以100:9的比例混合均匀并充分搅拌,抽真空除去气泡后备用。

(3)NOL环缠绕。玻璃纤维依次经过张力辊(20N)、水浴恒温胶槽(30℃)、挤胶槽、丝嘴后于环形模具上缠绕成型,缠绕速度为30r/min;NOL环拉伸、层间剪切试件的尺寸依据ASTM D2291-2003进行控制:NOL环直径为146.0mm,宽度为6.0mm,拉伸测试试件宽度为1.5mm、层间剪切测试试件宽度为3.0mm。

(4)复合材料固化成型。缠绕后的复合材料与环形模具置于烘箱中,按照120℃/15min+150℃/30min的固化工艺进行固化成型;自然冷却脱模后的NOL环放置48h后进行后续测试;以相同的配方、固化工艺制备环氧树脂浇铸体。

复合材料NOL环经马弗炉于400℃条件下烧蚀后计算可得,玻璃纤维体积分数为59.03%。

1.4 盐雾老化试验

盐雾老化试验参照GB/T 10125-2012进行,为了能够较好地模拟油田现场环境中的酸性环境,选用铜离子加速乙酸盐雾老化条件,盐雾溶液的成分列于表1。

表1 盐雾溶液成分表

成分	纯度	含量
H ₂ O	去离子水	1 L
NaCl	AR	50 g
CuCl ₂ ·2H ₂ O	AR	0.26 g
乙酸	AR	2 mL

注:盐雾溶液在25℃条件下进行配置。

使用pH试纸测试后,盐雾溶液的pH值为3.2。盐雾老化箱内的喷雾压力为84kPa,温度为50℃,采用连续喷雾的方式进行。将树脂浇铸体、复合材料NOL环以5d为一个老化周期进行盐雾老化试验再进行10个周期老化试验,共计50d。

取出后的老化样品使用滤纸拭净表面水分后进行后续相关测试,每个周期测试后的样品不再重复使用。

1.5 性能测试及表征

(1) XPS测试。

盐雾溶液中的Na⁺,Cu²⁺,Cl⁻离子进入材料内部会对材料性能产生不利影响,通过XPS分析盐雾老化条件下进入材料内部的数量;树脂浇铸体厚度为4mm,为了研究离子的扩散深度,将老化50d后树脂以距离树脂表面1mm为间隔取样并进行测试。

(2) EDS能谱与微观形貌测试。

树脂浇铸体、复合材料NOL环拉伸测试后的试件经离子溅射仪喷金处理60s后选择合适的加速电压在SEM下进行观察。结合EDS仪研究盐雾溶液中的金属离子在树脂浇铸体中的扩散行为;复合材料主要针对老化前后拉伸破坏断面进行分析,分别对未老化、老化20d、老化40d、老化50d后的试件进行表征,取样为拉伸测试后的试样,使用切割机沿环形试件径向切取。

(3) FTIR测试。

通过溴化钾压片的方式在FTIR仪上测定树脂老化前后的FTIR光谱;为了对比老化后距离树脂表面不同距离处官能团的差异,与XPS测试采用相同的取样方法。

(4) 质量变化测试。

对复合材料老化过程中的质量变化跟踪测试,复合材料NOL环质量变化率根据下式进行计算:

$$\varphi = \frac{w_i - w_0}{w_0} * 100\%$$

式中: φ ——质量变化率,%;

w_i ——老化后质量,g;

w_0 ——老化前质量,g。

(5) 静态力学性能测试。

复合材料NOL环拉伸性能、层间剪切性能分别按照ASTM D2290-2019,ASTM D2344-2016进行。拉伸测试加载速度为3mm/min;层间剪切测试试件长度为25mm,跨距20mm,加载速度为1mm/min。

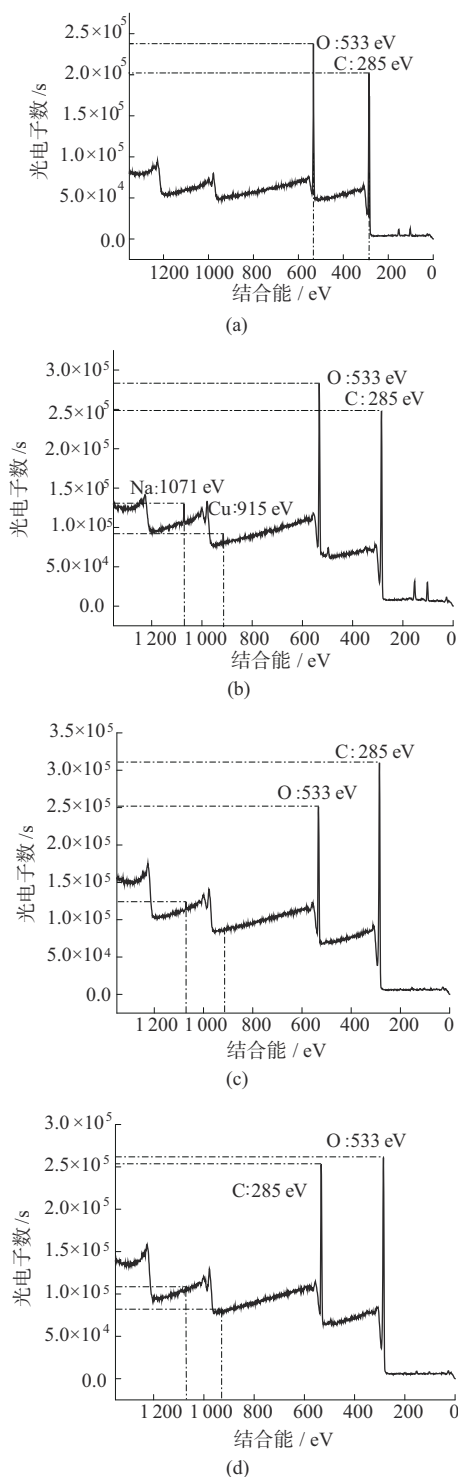
(6) 动态力学性能测试。

采用单频-拉伸模式对盐雾老化前后的复合材料NOL环进行动态力学性能测试,测试过程中加载频率为1Hz,以5K/min的升温速率在40~300℃的范围内进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 老化前后 XPS 分析

图1为环氧树脂老化前以及盐雾老化50 d后距离树脂表面不同深度处的XPS谱图,图1a为未老化



a—未老化; b—老化50 d后环氧树脂表面;
c—老化50 d后距离环氧树脂表面1 mm;
d—老化50 d后距离环氧树脂表面2 mm

图1 环氧树脂老化前后XPS谱图

树脂XPS谱图,图1c~图1d分别为老化50 d后树脂表面、距离树脂表面1 mm、距离表面树脂2 mm处对应的XPS谱图。

Na元素、Cu元素对应的特征峰分别为1 071 eV、915 eV,已于图中进行特殊标注。图1b显示,盐雾溶液中的水分子、离子可以附着于树脂表面,对应的Na、Cu元素具有较强的吸收峰,距离树脂表面1 mm处,对应的吸收峰明显减弱,2 mm处吸收峰消失。

XPS结果表明,树脂对于金属离子进入材料内部具有阻碍作用,这是由于盐雾溶液中的水分子、金属离子、非金属离子主要进入树脂内部的自由体积以及成型过程中的缺陷部位,而 Na^+ 、 Cu^{2+} 在水溶液中会与水分子结合生成的水合金属离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$,其离子半径显著大于水分子,提高了离子进入的难度。

此外,由于外部盐雾溶液具有更高的离子浓度,因此会在树脂浇铸体厚度方向上产生渗透压浓度梯度,限制水分子在材料内部的扩散。

2.2 EDS能谱分析

使用EDS仪对O、Na、Cl、Cu元素进行扫描,不同位置处4种元素的含量列于表2,结果如图2所示。

表2 不同位置元素分析结果

元素	表面		距离表面0.4 mm	
	质量分数/%	At/%	质量分数/%	At/%
O	67.63	79.36	91.65	96.05
Na	15.72	12.84	0	0
Cl	12.31	6.52	8.35	3.95
Cu	4.34	1.28	0	0

注:At表示原子个数百分比。

EDS数据结果表明,树脂浇铸体盐雾老化50 d后,盐雾溶液中的 Na^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 等离子可以进入树脂表层分子,但是由于金属离子与水分子在进行结合生成水合金属离子后体积较大,难以进入材料内部空间,因此距离材料表面处0.4 mm处并未检测Na、Cu元素的特征X射线信号。进入树脂内部的所有离子保持电中性,限制了 Cl^- 离子的扩散,因此在盐雾老化条件下材料性能下降是由水分子、 H^+ 在材料内部扩散并对树脂基体、界面产生损伤造成的。

2.3 老化前后 FTIR 分析

图3是老化前后环氧树脂FTIR波数-透过率曲线。由图3可以看出,老化后的 $3\,445\text{ cm}^{-1}$ 处对应的官能团出现了变化。这是由于水分子可以进入树

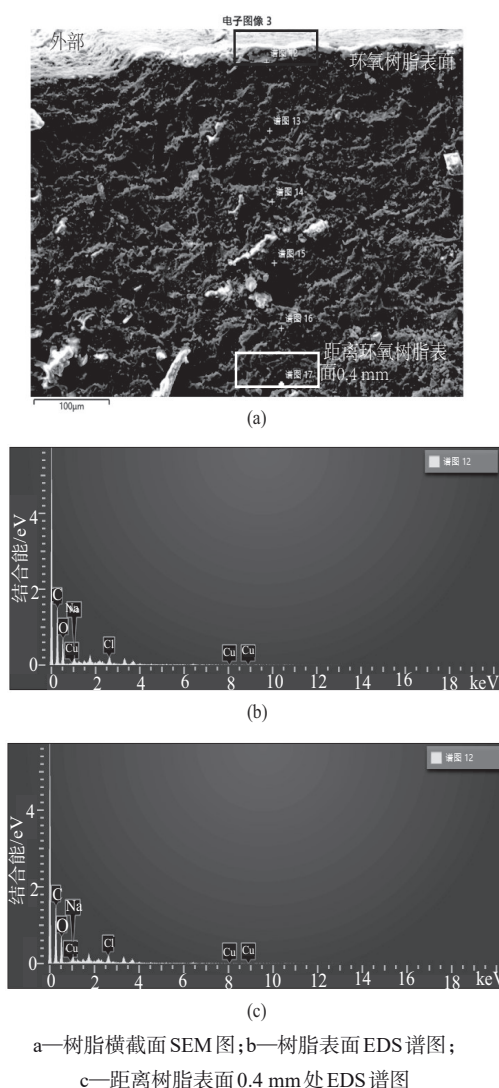
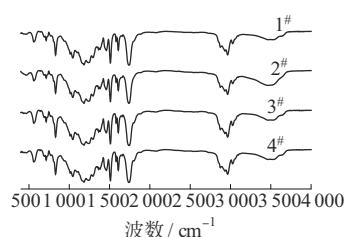


图2 树脂横截面SEM图及盐雾老化50 d后不同深度处元素EDS谱图(Mag=100 X)

脂的交联网络结构之中,并且随着时间的不断延长逐渐与环氧树脂内部的极性官能团相互结合生成了分子间氢键。XPS结果表明,环氧树脂不同深度处金属离子浓度不同,因此会限制水分子在材料内部的扩散。 3445 cm^{-1} 处的特征峰强度也表明,老化50 d后表面处的树脂产生了更多的分子间氢键,但是距离表面1 mm,2 mm的树脂由于水分子含量的限制生成的分子间氢键数量减少,表明进入到材料内部的水分子、 H^+ 沿厚度方向并不是均匀分布的,靠近外部溶液的部位扩散进入更多的水分子、 H^+ 。进入树脂内部的水分子,除了与极性官能团结合生成分子间氢键外,还会在温度的作用下对环氧树脂的交联网络产生溶胀作用,甚至造成分子链的断裂,对其力学性能产生不利影响。

XPS,EDS,FTIR 的测试结果均表明,盐雾老化



1#—未老化环氧树脂;
2#—老化50 d后环氧树脂表面;
3#—老化50 d后距离环氧树脂表面1 mm处;
4#—老化50 d后距离环氧树脂表面2 mm处

图3 环氧树脂老化前后FTIR谱图

条件下,外部介质对材料产生的影响与其与外部环境之间的距离密切相关,靠近外部介质,材料受到的损伤更为严重。

2.4 质量变化分析

图4为复合材料NOL环经过盐雾老化不同时间后的质量变化率曲线。由图4可知,复合材料的质量随着老化时间的延长呈现不断上升的趋势。老化前期(15 d),复合材料的质量上升明显;老化45 d后,复合材料的质量变化趋于平缓。

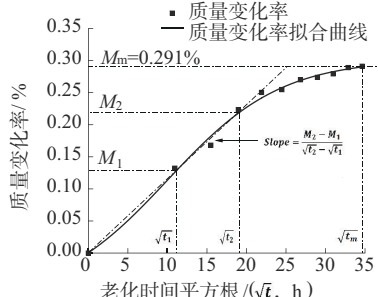


图4 复合材料NOL环质量随盐雾老化时间的变化

盐雾老化前期,复合材料的质量快速增长是盐雾溶液在复合材料表面聚积、向内部的扩散造成的。但是由于离子半径的限制,盐雾溶液内的金属离子难以向材料内部扩散,因此质量的增加主要由水分子与 H^+ 扩散、盐雾溶液在材料表面的聚积造成的。

盐雾老化15 d后,复合材料的增重变化趋于缓慢而并未停止增长,这是由于前期水分子对基体树脂自由体积以及材料成型过程中的缺陷进行填充后,会在温度的作用下对于聚合物的交联网络产生溶胀作用,为水分子提供进一步的扩散空间。盐雾老化45 d后,基本达到吸湿饱和,质量变化率最大值为0.291%。

在盐雾老化条件下,水分在复合材料内部的扩散符合Fick扩散定律。对变化率数据进行非线性

拟合后发现,老化初期复合材料的质量变化基本处于线性增长阶段,对质量变化线性增长阶段斜率进行计算(斜率 $Slope=0.0118$)结合饱和吸湿率(0.291%)可得水分子在复合材料内部的扩散系数,两者满足以下关系式:

$$Slope = \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} = \frac{4M_m}{h\sqrt{\pi}} \sqrt{D}$$

式中: M_m ——最大质量变化率,%;

t_1, t_2 ——质量变化线性增长阶段任意两时刻, $t_2 > t_1$;

M_1, M_2 ——任意时刻 t_1, t_2 时的质量变化率;

h ——试件厚度, 1.5 mm;

D ——扩散系数, mm^2/h 。

计算可得,在笔者设置的酸性盐雾老化条件下,水分子在复合材料NOL环内部的扩散系数为 $7.26 \times 10^{-4} \text{mm}^2/\text{h}$ 。

2.5 力学性能分析

图5为复合材料NOL环层间剪切强度、拉伸强度随盐雾老化时间的变化曲线图。

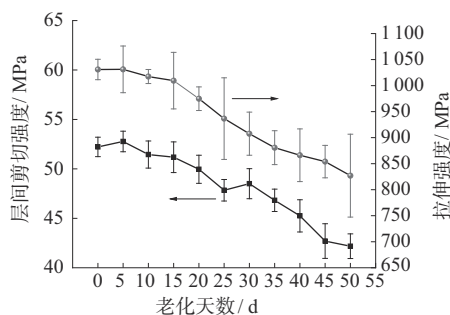


图5 不同盐雾老化时间后复合材料NOL环的力学性能

复合材料NOL环的层间剪切强度、拉伸剪切强度在盐雾老化初期下降缓慢,15 d后拉伸强度以及层间剪切强度出现了大幅度的降低。盐雾老化初期,盐雾溶液在复合材料表面聚集,水分子及离子沿树脂高分子交联网络的自由体积以及界面进入材料内部占据材料内部空间,较短时间内对材料性能影响不明显。

盐雾老化15 d后,进入材料内部的水分对树脂基体产生溶胀作用,纤维与树脂基体吸湿率以及吸湿膨胀率的差异会在界面处产生应力,对复合材料的界面造成损伤;进入复合材料内部的水分子与树脂基体中醚基、羟基集合生成分子间氢键,破坏树脂高分子链的完整性。笔者选用的固化剂为甲基四氢苯酐,因此固化后树脂交联网络结构中含有大

量酯基,盐雾溶液的 $\text{pH}=3.2$,含有 CH_3COOH 电离产生的 H^+ 离子,促进了酯基官能团的水解反应。酯基水解后产生的小分子溶解于进入复合材料内部水中,能够沿水分子进入复合材料的通道流入外部介质之中。小分子物质流出会在材料内部产生缺陷,随着缺陷的不断增多,材料内部产生微裂纹,复合材料的力学性能下降,老化50 d后复合材料层间剪切强度、拉伸强度保留率分别为80.79%、80.22%。

2.6 动态力学性能分析

复合材料DMA谱图如图6所示,老化前后复合材料 $\tan\delta$ - T 整体变化趋势相同,温度较低时, $\tan\delta$ 值上升缓慢,温度达到100℃左右时, $\tan\delta$ 值上升迅速,温度进一步升高 $\tan\delta$ 达到峰值后开始下降并且逐渐趋于平缓。

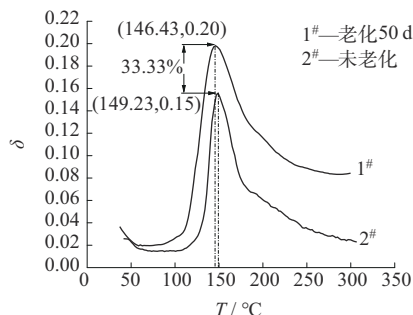


图6 盐雾老化前后复合材料 $\tan\delta$ - T 谱图

$\tan\delta$ 值体现了复合材料在抵抗动态形变时能量损耗的尺度,其峰值对应温度为材料的 T_g 。图中可以看出,盐雾老化50 d后复合材料的 $\tan\delta$ 峰值向左移动,材料 T_g 由149.23℃下降到146.43℃。 T_g 降低是因为树脂基体高分子交联网络的完整性受到破坏引起的。

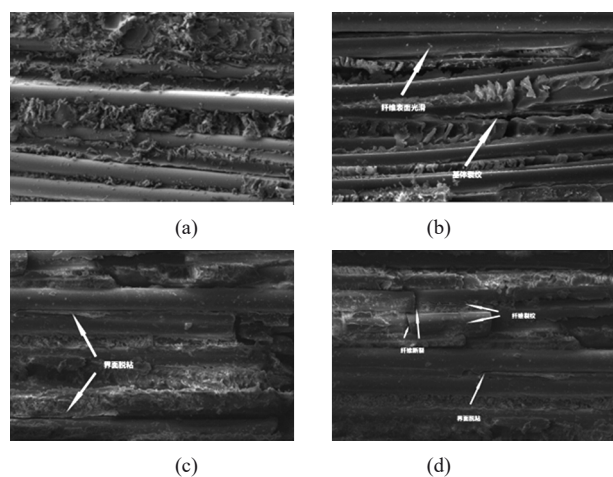
$\tan\delta$ - T 谱图中, $\tan\delta(\tan\delta = \frac{E''}{E'})$ 峰值高度上升。

盐雾老化时,复合材料在温度、水分等因素的作用下,由于纤维、树脂热膨胀系数、吸湿膨胀系数的不同在界面处产生剪应力,降低界面结合强度;水分子对于树脂高分子交联网络的增塑作用也会降低分子链运动的阻力,材料在承受可逆性变时储存的能量(E' , 储能模量)减少,老化后 $\tan\delta$ 峰值提高。

2.7 微观断面分析

图7为盐雾老化前后复合材料拉伸断面微观形貌SEM图,未老化试件(图7a)拉伸破坏后的试件在基体树脂断裂处具有较多的高低断层条纹,拔出后的纤维表面粘附有较多的树脂颗粒表现出较好的

界面结合。老化20 d后,由于酸性盐雾溶液进入材料内部对于树脂基体、界面产生的不利影响,基体树脂区域内产生的褶皱数量、高度显著下降,并且拔出后的纤维表面光滑,出现了界面脱黏现象;老化40 d后,界面脱黏现象更为明显;老化50 d,复合材料受损程度进一步加深,树脂基体出现了沿纤维方向的裂纹,并且由于 H^+ 与玻璃纤维表面的金属离子发生离子交换反应,部分玻璃纤维断裂并且在表面产生了裂纹。



a—未老化; b—老化20 d; c—老化40 d; d—老化50 d

图7 不同盐雾老化时间后复合材料拉伸断面的SEM图

3 结论

将环氧树脂浇铸体及其玻璃纤维增强复合材料置于铜离子加速酸性盐雾条件下进行50 d室内老化试验,并对老化前后的材料性能进行表征,得到如下结论:

(1)盐雾溶液中的金属离子由于体积限制难以进入材料内部,非金属离子由于溶液中阴、阳离子电荷平衡的原因进入材料内部的数量较少;复合材料性能的劣化主要是由于水分子、氢离子在材料内部的扩散造成的,其扩散行为符合Fick扩散定律,扩散系数为 $7.26 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{h}$ 、质量变化率最大值为0.291%。

(2)水分子、 H^+ 沿材料厚度方向并不是均匀分散的,靠近外部溶液处的材料水分子可以结合生成更多的分子间氢键表明此处聚集了更多的水分子、 H^+ 对复合材料的界面产生影响,靠近外部介质的部位材料受损严重。

(3)水分子可以对树脂高分子链产生溶胀增塑作用,并且在界面处产生应力降低界面性能,SEM图片显示,老化后的树脂基体沿纤维方向出现了劈

裂并且拔出后的纤维表面光滑,出现了界面脱黏现象; H^+ 可以促进酯基的水解并且对玻璃纤维的完整性造成破坏,老化50 d后,在玻璃纤维表面产生了裂纹。

(4)树脂基体、界面、玻璃纤维受到损伤,复合材料静态力学性能、动态力学性能下降。老化50 d后层间剪切强度保留率为80.79%、拉伸强度保留率为80.22%;复合材料的玻璃化转变温度降低。

参考文献

- [1] 田爱琴,崔健.碳纤维复合材料拉挤型材用改性环氧树脂的性能[J].合成树脂及塑料,2021,38(6):27-30.
Tian Aiqin, Cui Jian. Performance of modified epoxy resin for carbon fiber composite pultruded profiles[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(6):27-30.
- [2] 李萌,宾远红,李培芬.游艇用纤维增强复合材料在海洋环境下加速老化研究进展[J].合成树脂及塑料,2017,34(3):93-98.
Li Meng, Bin Yuanhong, Li Peifen. Research progress on accelerated aging properties of fiber reinforced plastics for yachts in marine environment[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(3):93-98.
- [3] Antil P, Singh S, Manna A. Glass fibers/ SiC_p reinforced epoxy composites: Effect of environmental conditions[J]. Journal of Composite Materials, 2018, 52(9):1 253-1 264.
- [4] Al-Samhan M, Al-Enezi S. Ageing studies of glass-reinforced epoxy pipes in oil well streams under the harsh environments[J]. International Journal of Plastics Technology, 2014, 18(1):113-124.
- [5] Al-Samhan M, Al-Enezi S, Al-Banna A, et al. Effect of crude oil and well stream chemical on glass fiber epoxy composite pipes[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2017, 24(6): 893-899.
- [6] 马明明,张彦.玻璃纤维及其复合材料的应用进展[J].化工新材料,2016,44(2).DOI:CNKI:SUN:HGXC.0.2016-02-015.
Ma Mingming, Zhang Yan. Advances in the application of glass fibers and their composites[J]. New Chemical Materials, 2016, 44 (2).DOI:CNKI:SUN:HGXC.0.2016-02-015.
- [7] 张旭辉.油田专用的高压玻璃钢管道的性能研究[J].中国石油和化工标准与质量,2011,31(6). DOI: 10.3969/j. issn. 1673-4076.2011.06.039.
Zhang Xuhui. Performance study of high pressure FRP pipes for oil field[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2011, 31(6). DOI:10.3969/j.issn.1673-4076.2011.06.039.
- [8] 潘奇,程丽华,赵德智,等.原油储罐高防腐体系的分析及研究[J].广东化工,2012,39(13):5-6.
Pan Qi, Cheng Lihua, Zhao Dezhi, et al. Analysis and study on the heavy-duty anticorrosion of crude oil tanks[J]. Guangdong Chemical, 2012, 39(13):5-6.
- [9] Leveque D, Schieffer A, Mavel A, et al. Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of

- polymer-matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(3-4):395-401.
- [10] 陈健飞,陈丽娜,刘海波,等.模拟油田井液环境中高速电弧喷涂涂层的腐蚀行为研究[J].*机电信息*, 2015(36):171-172.
Chen Jianfei, Chen Lina, Liu Haibo, et al. Study of corrosion behavior of high speed arc spray coatings in simulated oilfield well fluid environment[J]. *Mechatronics Information*, 2015(36): 171-172.
- [11] 毛金成,韩涤非,杨小江,等.特种聚酰亚胺作为油田管材涂层的性能评价[J].*科学技术与工程*, 2019, 19(28):129-135.
Mao Jincheng, Han Difei, Yang Xiaojia, et al. Performance evaluation of special polyimide as oilfield tube coating[J]. *Science Technology and Engineering*, 2019, 19(28):129-135.
- [12] 马来增,谢先华.抽油机井应用玻璃钢管采油技术研究[J].*石油天然气学报*, 2010, 32(3):369-372.
Ma Laizeng, Xie Xianhua. Research on the application of FRP tubing for oil recovery technology in pumping wells[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2010, 32(3):369-372.
- [13] Kajorncheappunngam S, Gupta R K, GangaRao H V S. Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy[J]. *Journal of Composites for Construction*, 2002, 6(1):61-69.
- [14] Hogg P J, Hull D. Micromechanisms of crack growth in composite materials under corrosive environments[J]. *Metal Science*, 1980, 14(8-9):441-449.
- [15] Sawpan M A. Shear properties and durability of GFRP reinforcement bar aged in seawater[J]. *Polymer Testing*, 2019, 75:312-320.
- [16] Hinkley J A, Connell J W. Resin systems and chemistry: degradation mechanisms and durability[M]//Long-term durability of polymeric matrix composites. Springer, Boston, MA, 2012:1-37.
- [17] González M G, Cabanelas J C, Baselga J. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake[J]. *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, 2012, 2:261-284.
- [18] Patel S R, Case S W. Durability of hygrothermally aged graphite/epoxy woven composite under combined hygrothermal conditions [J]. *International Journal of Fatigue*, 2002, 24(12):1 295-1 301.
- [19] Robert M, Roy R, Benmokrane B. Environmental effects on glass fiber reinforced polypropylene thermoplastic composite laminate for structural applications[J]. *Polymer Composites*, 2010, 31(4): 604-611.
- [20] Mikols W J, Seferis J C, Apicella A, et al. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies[J]. *Polymer Composites*, 1982, 3(3): 118-124.
- [21] Soles C L, Yee A F. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38(5):792-802.
- [22] Bergeret A, Pires I, Foulc M P, et al. The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: A prediction of the composite lifetime[J]. *Polymer testing*, 2001, 20(7): 753-763.
- [23] Cotugno S, Mensitieri G, Musto P, et al. Molecular interactions in and transport properties of densely cross-linked networks: A time-resolved FT-IR spectroscopy investigation of the epoxy/H₂O system[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(3):801-811.
- [24] Karbhari V M. Dynamic mechanical analysis of the effect of water on E-glass-vinylester composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, 25(6):631-644.
- [25] Jing F, Xiao H, Yue C Y. Thermal degradation study of interpenetrating polymer network based on modified bismaleimide resin and cyanate ester[J]. *Polymer International*, 2010, 52(1):15-22.
- [26] Chen W, Yu Y, Li P, et al. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11-12):2 261-2 270.