

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.018

环氧树脂及其复合材料高温高压矿化水条件下的老化机理及性能

杨成瑞¹, 王豪¹, 李鹏¹, 王莞莞^{2,3}, 李凤^{2,3}, 张瑾^{2,3}

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 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;

3. 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)

摘要: 采用物理机械混合的方式将硅烷偶联剂或碳纳米管分别加入环氧树脂(EP)中, 经缠绕成型制备玻璃纤维(GF)增强EP复合材料NOL环, 并通过静态力学性能、动态力学性能、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱及能谱分析等对复合材料老化前后的性能进行表征。研究发现, 当添加硅烷偶联剂质量分数为1.5%或碳纳米管质量分数为0.2%时, 复合材料的力学性能最为优异。高温高压矿化水老化后, 复合材料的力学性能下降, 玻璃化转变温度下降9℃; 溶液中的金属离子由于体积限制难以进入复合材料内部, 复合材料性能的劣化主要是温度、水分对于EP基体、EP基体与GF界面产生的破坏造成的。水分子进入后可以与EP中的极性官能团结合生成氢键并且导致酯基的水解, 靠近外部溶液的部位受损更严重; EP基体中添加硅烷偶联剂或碳纳米管后, 水分子在复合材料内部的扩散能力减弱, 老化后复合材料的拉伸、层间剪切强度保留率提高, 耐老化性能提升。

关键词: 复合材料; 老化; 力学强度; 微观形貌

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0097-09

Aging Mechanism and Properties of Epoxy Resin and Its Composites under High-Temperature and High-Pressure Mineralized Water Conditions

Yang Chengrui¹, Wang Hao¹, Li Peng¹, Wang Yuanyuan^{2,3}, Li Feng^{2,3}, Zhang Jin^{2,3}

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

Abstract: A glass fiber (GF) reinforced epoxy resin (EP) composite NOL ring was prepared through filament winding after adding a silane coupling agent or carbon nanotube into EP using physical and mechanical mixing methods. The properties of the composites were characterized before and after aging through static and dynamic mechanical properties, as well as scanning electron microscope, fourier transform infrared spectroscopy and energy spectrum analysis. The results show that the best mechanical properties of the as-prepared composite were ascertained for the silane coupling agent and carbon nanotubes at 1.5wt% and 0.2wt%, respectively. The mechanical properties of the composite decreases after being subjected to high-temperature and high-pressure mineralized water aging, and the glass transition temperature drops by 9℃. The metal ions in the solution are difficult to enter the interior of the composite due to the volume limitation. The deterioration of the composite properties is mainly caused by the temperature and moisture damage to the EP matrix and the interface between the EP matrix and GF. Water molecules couple with polar functional groups in the EP resin to form hydrogen bonds and produce hydrolysis of the ester group. The parts near the external solution suffer severer damage. The diffusion ability of water molecules in the composite is weakened after the silane coupling agent or carbon nanotubes are added into the EP matrix. At the same time, the composite's aging resistance and post-aging strength retention rate are improved.

Keywords: composite; aging; mechanical strength; microscopic morphology

基金项目: 中石化胜利油田重点实验室项目 (KL20043)

通信作者: 李鹏, 副教授, 主要研究方向为纤维增强树脂基复合材料

收稿日期: 2022-01-27

引用格式: 杨成瑞, 王豪, 李鹏, 等. 环氧树脂及其复合材料高温高压矿化水条件下的老化机理及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):97-105.

Yang Chengrui, Wang Hao, Li Peng, et al. Aging mechanism and properties of epoxy resin and its composites under high-temperature and high-pressure mineralized water conditions[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):97-105.

纤维增强树脂基复合材料由于其质轻、高强、耐腐蚀等优异性能在石油化工、航空、军工等领域得到广泛应用^[1-3]。环氧树脂(EP)的可加工性以及增强纤维之间的良好的化学相容性^[4],在石油化工领域的应用前景广阔^[5]。在原油开采过程中,纤维增强 EP 基复合材料抽油杆凭借其连续无接缝、质轻等优点,相较于传统金属抽油杆优势明显^[6];油气输送、储存过程中,EP 在缠绕成型复合材料储罐、管线等方面均得到应用^[7-8]。复合材料在使用过程中由于水分、温度、压力的影响会出现纤维/树脂基体界面弱化、树脂基体开裂、力学性能下降等损伤,对于材料的使用寿命产生不利影响^[9]。

目前,油田开采进入特高含水期,油气开采设施的服役环境越来越复杂,高温、高压、高含水、高矿化度^[10]等条件对油气管材、储罐造成严重腐蚀,甚至产生泄露事故,造成经济损失,因此研究复合材料在高温高压矿化水条件下的老化机理尤为重要。

高温高压矿化水条件下,复合材料性能的劣化是由于温度、压力、溶液中的水分子、离子对于树脂基体、纤维、界面造成的不利影响导致的。酸性介质条件下,溶液中含有的氢离子会对玻璃纤维(GF)造成损伤^[11],中性以及碱性条件下,主要对树脂基体、界面产生破坏^[12],但当溶液中含有钙、钠等金属离子时,复合材料受到的损伤更为严重^[13]。水分子可以填充树脂高分子链段的自由体积,在温度的作用下对树脂产生溶胀作用,进入材料内部水分子可以与交联高分子网络中的酯基发生水解反应^[14],破坏分子链的完整性并对玻璃化转变温度(T_g)、力学性能等产生不利影响;对于复合材料,水分子还可以沿界面进行扩散^[15],树脂与纤维性能的差异会在界面处产生剪应力^[16],对界面性能产生不利影响。水溶液中的钙、钠等金属离子由于与水分子间复杂的相互作用,会结合形成水合金属离子簇,具有更大的离子半径^[17]。目前针对溶液中金属离子在复合材料中的扩散行为研究较少。

为了提高复合材料的力学性能及其对恶劣环境的抵抗能力,可在树脂基体中加入碳纳米管(CNTs)和硅烷偶联剂,CNTs 加入后可以对树脂基体产生桥联作用,即 CNTs 悬架于树脂基体的裂纹之中,而裂纹的进一步扩展需拔出其中的 CNTs,拔出的过程会消耗能量,从而减小材料破坏时的裂纹长度,提高其力学性能^[18]。CNTs 可以降低材料内部孔隙率,提高其耐老化能力,邱军等^[19]研究表明,

经 CNTs 改性后的碳纤维增强 EP 复合材料的耐盐雾老化性能提升 5.7%。硅烷偶联剂的加入可以在纤维与树脂之间建立化学键,提高树脂与纤维之间的相容性,界面强度的提高增加裂纹扩展的方向,提高了复合材料承受外界应力过程中对能量的吸收能力^[20],硅烷偶联剂的加入可减缓水分子沿界面处的扩散,并在树脂基体与 GF 之间建立化学键,降低老化后界面脱黏程度^[21],提升复合材料耐老化性能。

缠绕成型复合材料 NOL 环能够发挥纤维的强度优势并且可以表征复合材料的界面性能^[22],因此笔者以 EP 浇铸体及添加不同质量分数硅烷偶联剂 KH-550 和 CNTs 后成型的复合材料 NOL 环为研究对象,在高温高压矿化水条件下进行室内老化试验。研究 KH-550 和 CNTs 改性对于复合材料 NOL 环力学性能、质量变化率的影响规律;运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、动态热机械分析(DMA)仪等研究复合材料的老化机理,使用扫描电子显微镜(SEM)对材料的断面进行分析并结合能谱仪(EDS)对离子的渗透深度进行研究,为油田中高温高压矿化水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

EP: BE186,工业级,台湾长春化工有限公司;

甲基四氢苯酚:工业级,武汉曙尔生物科技有限公司;

苄基三乙基氯化铵:工业级,山东信恒化工有限公司;

GF: 1 200tex,欧文斯科宁(杭州)玻璃纤维有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH-550,湖北麦凯斯精化科技有限责任公司;

CNTs: 分析纯,中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速剪切分散机: A60 型,上海欧河机械设备有限公司;

三辊研磨机: S65 型,常州彩宝机械有限公司;

高温高压试验装置: 定制;

分析天平: Precisa-XB 220A 型,瑞士普瑞赛斯科技有限公司;

万能试验机: WDW100E 型,济南时代试金试验机有限公司;

FTIR 仪: Tracer-100 型,日本岛津公司;

DMA 仪:DMA450 型,法国麦特韦伯有限公司;
能谱仪 (EDS):X-act-one 型;英国牛津仪器集团;

SEM:EVO-15 型,德国蔡司公司。

1.3 样品制备

将 KH-550, CNTs 通过物理机械共混的方式加入 EP 中,其中, KH-550 分别按照 EP 质量的 0.5%, 1.0%, 1.5% 加入,得到 EP/KH-550 混合物,将混合物加热至 100℃,经高速剪切分散机搅拌 15 min 后备用; CNTs 按照 EP 质量的 10% 加入,经三辊研磨机研磨 10 遍后得到 CNTs 质量分数为 10% 的母料,在母料中加入 EP 进行稀释得到 CNTs 质量分数分别为 0.1%, 0.2%, 0.3% 的 EP/CNTs 混合物,将混合物加热至 180℃ 后经高速剪切分散机搅拌 30 min 均匀后备用。

首先按照固化剂甲基四氢苯酐:促进剂苝基三乙基氯化铵=85:15(质量比)混合,将其在 80℃ 搅拌 4 h 的条件下混合均匀,得到 A 料;将不同质量分数 KH-550, CNTs 改性后的 EP 以及未改性的 EP 均按照 EP:固化剂=100:73(质量比)混合,将混合液搅拌均匀得到 B 料。A 料与 B 料按照 9:100 的质量比混合均匀后得到 EP 胶液。

GF 增强 EP 复合材料 NOL 环制备流程为:将干燥后的 GF 依次经过张力辊、35℃ 恒温胶槽、挤胶槽、丝嘴后于环形模具上缠绕成型。通过环模旋转速度控制缠绕过程中的张力,旋转速度为 30 r/min。对于层间剪切试件,缠绕层数为 30 层,拉伸试件层数为 20 层。缠绕成型后的制品置于烘箱中,经 120℃/15 min+160℃/30 min 的固化工艺成型后脱模,得到 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环。参照 ASTM D2291-2009 对 NOL 环尺寸进行控制, NOL 环直径为 146.0 mm,宽度为 6.0 mm,拉伸测试试件宽度为 1.5 mm,层间剪切测试试件宽度为 3.0 mm。为保证 NOL 环充分固化,成型后的制品置于 80℃ 烘箱中 48 h 进行后处理。固化完成的 NOL 环经过裁剪、表面打磨处理后得到最终样品。按照相同的固化工艺制备 EP 浇铸体(未添加 KH-550 或 CNTs)。

1.4 高温高压矿化水老化试验

为了能够较好地模拟油田现场作业过程中的高温高压矿化水环境,在符合实验室安全标准的条件下,选择条件为 80℃/7 MPa,介质溶液的矿化度为 20 000 mg/L,其具体成分见表 1。

表 1 矿化水介质溶液的成分

成分	纯度	用量
H ₂ O	去离子水	1 L
NaCl	分析纯	11.83 g
Na ₂ SO ₄	分析纯	5.27 g
MgCl ₂	分析纯	1.17 g
CaCl ₂	分析纯	1.73 g

注:矿化水介质溶液在 25℃ 条件下进行配置。

对于 EP 中未添加 KH-550 和 CNTs 成型后的复合材料,研究复合材料在高温高压矿化水条件下的老化机理,以 7 d 为一个老化周期,共进行 8 个周期室内老化试验,共计 56 d;对于 EP 基体中加入 KH-550 或 CNTs 成型后的复合材料,主要研究其添加量对于复合材料高温高压矿化水条件下耐老化性能的影响,故选择较大的时间间隔,以 28 d 为一老化周期,进行两个周期老化试验。

高温高压试验装置中取出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进行使用。

1.5 性能测试及表征

(1) 能谱及微观形貌测试。

经表面喷金后,使用 SEM 对老化前后添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环断面进行分析,并使用 EDS 对老化后 EP 浇铸体内部的金属元素进行分析,分析溶液中各离子进入材料内部的深度及数量。

(2) FTIR 测试。

通过溴化钾压片的方式进行 FTIR 测试,表征高温高压矿化水环境对 EP 浇铸体高分子链中官能团的影响;为探究距离外部溶液不同距离 EP 内部官能团的差异,以距离 EP 表面 1 mm 为间隔,对不同厚度处的树脂进行测试。

(3) 动态力学性能测试。

采用单频-拉伸模式对未添加 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环进行动态力学性能测试,加载频率为 1 Hz,温度扫描范围为 50~300℃,升温速率为 5 K/min。

(4) 质量变化测试。

用滤纸擦干添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的样品表面水分,使用电子天平测试复合材料 NOL 环老化前后的质量变化,通过式 (1) 计算复合材料 NOL 环老化前后的质量变化率:

$$\varphi = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ϕ ——质量变化率;

w_t ——老化后质量;

w_0 ——老化前质量。

(5) 静态力学性能测试。

添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的拉伸强度按照 ASTM D2290-2016 测试,拉伸速度为 3 mm/min; 层间剪切强度按照 ASTM D2344-2016 测试,加载速度为 1 mm/min,层间剪切试样由 NOL 环切割所得,长度为 25 mm,跨距为 20 mm。为保证数据的准确性,所有力学性能测试均进行五组平行试验,结果取平均值,并对实验数据的标准差进行计算。

2 结果与讨论

2.1 能谱分析

实验室配制的矿化水介质中,溶液中各离子半径、浓度不同,因此距离外部介质溶液不同厚度处扩散进入的各离子数量不同,使用 EDS 对进入 EP 浇筑体内部的金属元素进行检测。使用 EDS 对高温高压矿化水条件下老化 56 d 后的 EP 浇筑体中的 Na, Mg, Ca 元素进行分析,各元素在不同厚度处的能谱分析结果见表 2。

表 2 EP 浇筑体不同位置处元素能谱分析结果

元 素	EP 浇筑体表面		距离 EP 浇筑体表面 0.25 mm 处	
	质量百分比	原子个数百分比	质量百分比	原子个数百分比
Na	3.60	2.67	0.29	0.37
Mg	0.63	0.44	0.03	0.03
Ca	5.46	1.34	0.15	0.06

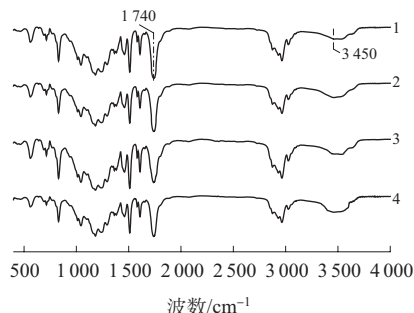
金属离子在水中存在的稳定状态为水合金属离子,金属离子转变为水合金属离子的过程中,参与配位的水分子个数不同,为了具有更好的普遍性,选择水合金属离子最稳定(能量最低)的结合形态进行分析。 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 在水溶液中的存在形式为水合金属离子: $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ 。从表 2 中数据可知,EP 浇筑体表面由于直接与矿化水溶液接触,金属离子浓度较高,但距离 EP 浇筑体表面 0.25 mm 处金属离子的含量相较于 EP 浇筑体表面显著降低,体现了 EP 基体对于金属离子在材料内部扩散阻碍作用。

水分子与溶液中的金属离子结合生成水合金属离子簇后,其尺寸较单一水分子而言,具有更大的离子半径,限制了金属离子簇沿着 EP 浇筑体成型过程中产生的缺陷以及树脂高分子链段间的自由体积传播扩散。矿化水溶液所有的离子携带的电荷需要满足电中性的关系,进入 EP 浇筑体内部的金属

离子数量减少,限制了 Cl^- 、 SO_4^{2-} 在 EP 浇筑体内部的扩散。

2.2 老化前后 FTIR 分析

EP 浇筑体老化前后的 FTIR 谱图如图 1 所示。



1—未老化;2—老化 56 d 后距离表面 2 mm;

3—老化 56 d 后距离表面 1 mm;4—老化 56 d 后表面

图 1 EP 浇筑体老化前后的 FTIR 谱图

从图 1 可知,老化 56 d 后,EP 浇筑体在 $1740, 3450 \text{ cm}^{-1}$ 处官能团对应的特征峰强度变化明显,其余部位处特征峰强度基本未发生变化。 1740 cm^{-1} 处的特征峰归属于酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动, 3450 cm^{-1} 处的特征峰归属于分子间氢键的伸缩振动。老化 56 d 后,EP 浇筑体中 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰减弱,表明高分子交联网络中的酯基发生了水解反应;距离外部介质溶液不同距离处, $\text{C}=\text{O}$ 收缩振动强度具有较大差异,材料受损伤程度不同,与外部溶液接触的 EP 浇筑体表面处,特征峰强度下降最为显著,高分子链段中酯基水解程度高,距离外部溶液 1,2 mm 处的 EP 浇筑体由于水分子扩散能力的限制,材料受损伤程度低。 3450 cm^{-1} 处分子间氢键特征峰增强是由于水分子进入材料内部与极性较强的官能团(羰基、羟基等)结合形成氢键造成的,并且靠近外部溶液处 EP 浇筑体分子间氢键特征峰强度较高,表明水分子与 EP 浇筑体官能团结合生成的分子间氢键数量较多。

能谱结果分析表明,高温高压矿化水老化条件下,溶液中的金属离子由于形成水合金属离子后半径的限制,难以在材料内部扩散,溶液电中性的原因阻碍了非金属离子在材料内部的扩散,因此材料性能的劣化主要是由于水分子沿复合材料 GF 与 EP 间的界面、成型过程中的缺陷、EP 基体高分子链段之间的自由体积扩散造成的。FTIR 结果显示,相同老化条件下,EP 浇筑体不同厚度处受损伤程度不同,这是由于水分子在 EP 浇筑体内部分散不均匀造成的,靠近外部溶液部位处水分子残留量较大,对

于 EP 浇铸体产生的不可逆损伤更为严重。高温高压矿化水老化条件下,溶液中的离子由于体积、电中性的限制难以进入 EP 浇铸体内部,因此进入 EP 浇铸体内部的溶液与外部溶液离子浓度具有较大差异,在 EP 浇铸体内外之间产生渗透压差,限制水分子进入 EP 浇铸体内部,导致不同厚度处水分子数量不同,EP 浇铸体受损伤程度具有明显差异。

2.3 动态力学性能分析

未添加 KH-550 和 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的 DMA 曲线如图 2 所示。

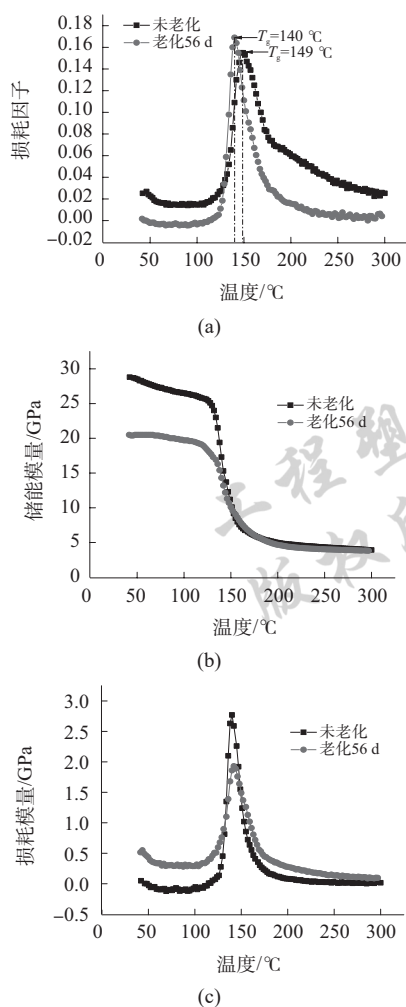


图2 未添加 KH-550 和 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的 DMA 曲线

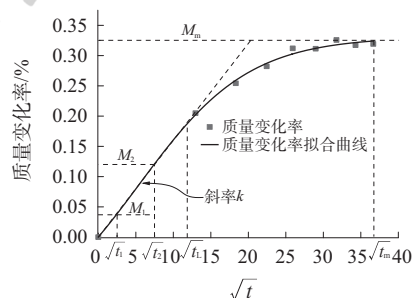
从图 2a 可以看出,老化前复合材料的 T_g (损耗因子峰值对应温度) 为 149℃,高温高压矿化水老化过程中,水分子进入复合材料内部对材料产生溶胀及增塑作用,并且对 EP 基体分子链的完整性产生破坏,老化 56 d 后,复合材料损耗因子峰值对应温度向低温区移动, T_g 由 149℃降至 140℃,下降

9℃。水分子对于 EP 分子链完整性、复合材料界面产生不利影响,使得复合材料老化后的损耗因子峰值高度上升。

从图 2b 可以看出,老化后,复合材料储能模量整体呈现降低的趋势,这是由于 EP 基体吸湿塑化、界面脱黏后复合材料刚度下降,承受可逆形变时储存的能量减少;从图 2c 可以看出,老化后,损耗模量在低温区升高,表明复合材料发生不可逆形变损耗的能量(以热的方式耗散)增多, T_g 附近,损耗模量下降。老化 56 d 后,复合材料的损耗因子(损耗因子 = 损耗模量 / 储能模量)的峰值升高,说明 T_g 附近复合材料老化后储能模量下降更为明显;损耗因子峰值代表了复合材料黏性与弹性所占比例,损耗因子峰值提高表明复合材料黏性提高,复合材料在承受外力作用时,较小的应力下会产生较大的形变。

2.4 质量变化分析

未添加 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料的 NOL 环老化不同时长后的质量变化率曲线如图 3 所示。



注: M_2 , M_1 分别为质量变化线性增长阶段任意 t_2 , t_1 时刻的质量变化率, $t_2 > t_1$; M_m , t_m 分别为最大质量变化率及其对应的时间;时间 $t < t_m$ (质量变化线性增长阶段终点时刻) 时认为斜率 k 为常数。

图3 老化不同时间后未添加 KH-550 和 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环的质量变化率

高温高压矿化水老化条件下,复合材料的质量变化是由于水分子、溶液中的离子在复合材料表面的吸附、复合材料内部的扩散(主要为水分子)造成的。老化前期,矿化水溶液中的水分子、金属离子及非金属离子首先进入复合材料 EP 基体的高分子链段之间的自由体积以及成型过程中产生的气泡、裂纹等缺陷处,质量变化率较大;老化后期,复合材料内部的缺陷基本得到了填充,但是由于浸入复合材料内部的水分子可以与 EP 基体中的极性官能团进行结合,以结合水的形式固定于复合材料内部,复合材料的质量变化仍处于上升阶段,该过程达到平

衡后,复合材料的质量基本保持稳定状态。

从图3可以看出,对质量变化率数据进行拟合后,发现复合材料高温高压矿化水条件下的质量变化符合Fick扩散定律,老化初期,质量增长明显并且处于线性增长阶段,随着老化时间的延长,复合材料质量变化幅度减小,老化28 d后,对矿化水介质溶液的吸收基本达到饱和,最大质量变化率为0.325%。

质量线性变化阶段,质量变化率曲线的斜率 $k=0.0160$,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ MPa}$ 条件下,根据式(2)对矿化水介质溶液在复合材料中的扩散系数进行求算:

$$k = \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} = \frac{4M_m}{h\sqrt{\pi}}\sqrt{D} \quad (2)$$

式中: M_2, M_1 ——任意 t_2, t_1 时刻的质量变化率;

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

M_m ——最大质量变化率;

h ——试件厚度, $h=1.5\text{ mm}$;

D ——扩散系数。

式(2)变形可得:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3)$$

根据计算可得,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}/7\text{ MPa}$ 条件下,矿化度为 $20\text{ }000\text{ mg/L}$ 的矿化水介质溶液在复合材料NOL环中的扩散系数 D 为 $1.07 \times 10^{-3}\text{ mm}^2/\text{s}$ 。

加入不同质量分数的KH-550或CNTs的GF增强EP复合材料在相同高温高压矿化水条件下老化后的质量变化率分别见表3和表4。从表3和表4可以看出,加入不同质量分数的KH-550或CNTs后,复合材料对于外部介质溶液的吸收能力有所降低。

表3 添加不同质量分数KH-550的GF增强

EP复合材料老化后的质量变化率 %		
KH-550 质量分数/%	老化时间/d	
	28	56
0	0.3120	0.3192
0.5	0.2592	0.3149
1.0	0.2690	0.3080
1.5	0.2452	0.2970

表4 添加不同质量分数CNTs的GF增强

EP复合材料老化后的质量变化率 %		
CNTs 质量分数/%	老化时间/d	
	28	56
0	0.3120	0.3192
0.1	0.2783	0.2877
0.2	0.2658	0.2683
0.3	0.2576	0.3039

KH-550可以改善GF表面的浸润性并且将EP基体中的烷基与GF表面的Si元素通过化学键的方式进行连接,水分子以及溶液中的离子在复合材料内部的扩散受到限制。从表3可以看出,在实验KH-550添加量范围内,KH-550的添加量与复合材料高温高压矿化水条件下的质量增长率呈负相关。

CNTs加入EP基体中,可以填充固化高分子链段之间的自由体积,占据矿化水溶液扩散的空间,因此老化后复合材料质量变化率降低。从表4可以看出,随着CNTs加入量的提高,复合材料质量变化率并未呈现一直降低的趋势。当加入CNTs的质量分数为0.3%时,复合材料的质量变化率相较于低添加量时的质量变化率增高,但是仍优于未添加CNTs的复合材料。CNTs由于其具有较高的比表面能,当加入量达到一定值后,相互吸引力的作用下CNTs分散难度变大,CNTs出现团聚现象在固化后的复合材料内部产生新的缺陷,为矿化水溶液的扩散提供空间,表现为老化后质量变化率提高。

2.5 静态力学性能分析

未添加KH-550或CNTs时,GF增强EP复合材料NOL环的拉伸强度、层间剪切强度随老化时间的变化曲线如图4所示。

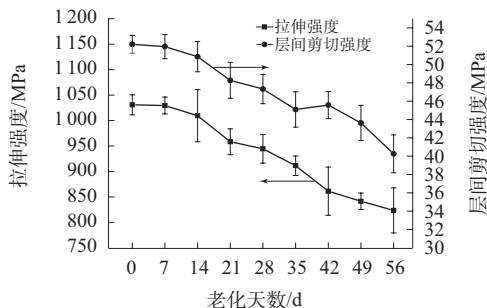


图4 未添加KH-550或CNTs的GF增强EP复合材料NOL环老化不同时长后的力学性能

从图4可知,复合材料NOL环的拉伸强度、层间剪切强度均随老化时间的延长呈下降趋势。结合EDS和FTIR测试结果,复合材料的性能劣化主要是由于矿化水溶液中的水分子沿着材料成型过程中的缺陷、EP基体高分子链段之间的自由体积、EP与GF之间的界面扩散引起的。水分子可以对EP基体产生溶胀、增塑效应,并且可以破坏高分子链的完整性;水分子扩散和温度($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)的共同作用下,EP基体与GF热膨胀系数、吸湿膨胀率的差异在界面处产生应力,传递应力能力下降,并且随着时间的延长,受损伤程度不断加深,因此复合材料的拉伸强度、层间剪切强度降低。

添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的典型的载荷 - 位移曲线如图 5 所示。CNTs 可以提高 EP 基体阻止裂纹扩展的能力并且通过诱发微裂纹吸收断裂能量, KH-550 可以在 EP 基体与 GF 之间建立化学键起到桥连作用,因此,从图 5 可以看出,老化前,复合

材料力学测试过程中的峰值载荷均提高,老化 56 d 后,由于外界环境对于 EP 基体以及 EP 与 GF 之间的界面产生破坏,复合材料的层间剪切、拉伸断裂载荷下降。

加入不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的力学性能见表 5 和表 6。

表 5 添加不同质量分数 KH-550 的 GF 增强 EP 复合材料

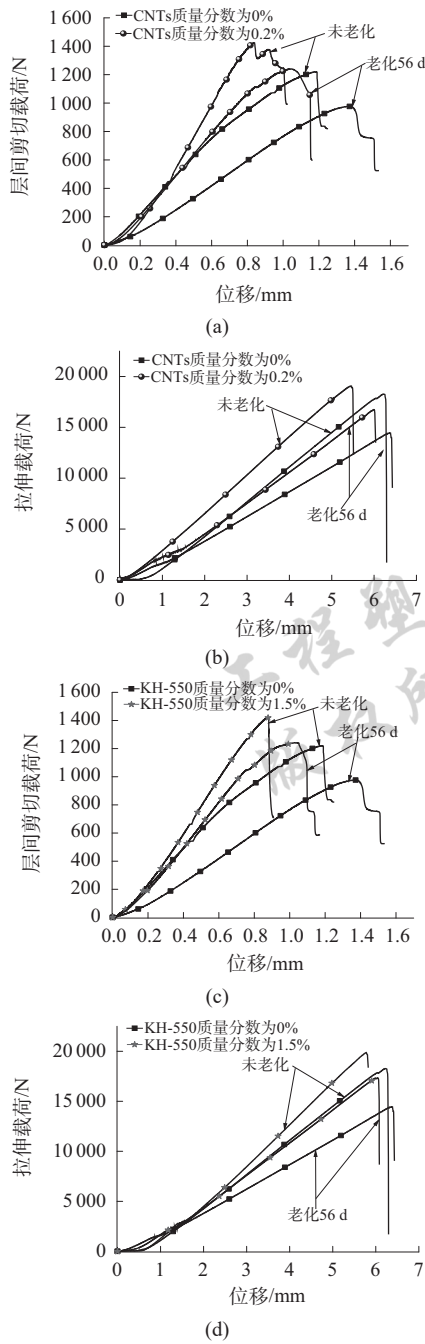
项目	KH-550 质量分数 /%	NOL 环老化后的力学性能 MPa		
		老化时间 /d		
		0	28	56
拉伸强度	0	1 030.95 ± 19.60	944.50 ± 28.13	823.54 ± 44.30
	0.5	1 054.43 ± 33.57	984.14 ± 49.30	896.67 ± 47.34
	1.0	1 095.90 ± 40.58	1 020.78 ± 38.54	930.70 ± 35.53
	1.5	1 132.92 ± 36.40	1 043.35 ± 26.39	985.03 ± 44.66
层间剪切强度	0	52.21 ± 0.98	47.33 ± 1.60	40.26 ± 2.07
	0.5	54.68 ± 0.76	50.97 ± 1.33	47.60 ± 1.01
	1.0	56.03 ± 0.45	52.42 ± 1.93	50.31 ± 1.54
	1.5	58.52 ± 0.81	53.14 ± 1.16	51.65 ± 1.12

表 6 添加不同质量分数 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料

项目	CNTs 质量分数 /%	NOL 环老化后的力学性能 MPa		
		老化时间 /d		
		0	28	56
拉伸强度	0	1 030.95 ± 19.60	944.50 ± 28.13	823.54 ± 44.30
	0.1	1 066.16 ± 65.69	999.03 ± 38.51	934.84 ± 48.23
	0.2	1 073.76 ± 29.97	1 017.94 ± 32.03	959.93 ± 55.24
	0.3	1 043.05 ± 53.90	957.47 ± 31.59	921.07 ± 32.04
层间剪切强度	0	52.21 ± 0.98	47.33 ± 1.60	40.26 ± 2.07
	0.1	54.59 ± 0.68	50.93 ± 1.74	47.30 ± 1.78
	0.2	56.95 ± 0.87	53.89 ± 1.60	51.54 ± 1.32
	0.3	55.59 ± 1.91	51.41 ± 1.05	46.79 ± 1.09

从表 5 和表 6 可以看出,老化前,在实验添加量范围内,复合材料的拉伸强度、层间剪切强度随着 KH-550 添加量的增加而增大,当 KH-550 的添加质量分数为 1.5% 时,复合材料的拉伸强度、层间剪切强度分别提高了 9.89% 和 12.09%。复合材料的拉伸强度、层间剪切强度与基体树脂中 CNTs 的添加量呈现非线性关系,当 CNTs 的添加质量分数为 0.2% 时,复合材料的拉伸强度、层间剪切强度达到最大值。

结合表 3 和表 4 的质量变化率数据可知,添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 后,复合材料在高温高压矿化水老化条件下可以限制水分子沿复合材料的界面、EP 高分子链的自由体积扩散。从表 5 和表 6 可以看出,经历高温高压矿化水老化后,复合材料的力学性能保留率提高。当 KH-550 添加质量分数为 1.5% 或 CNTs 添加质量分数为 0.2% 时,复合材料老化 56 d 后具有较高的拉伸强度、层间剪切强度保留率。计算可得:老化 56 d 后,添加质量



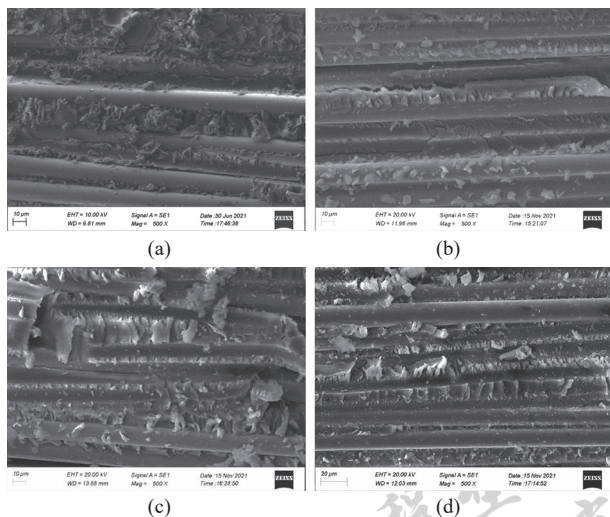
a—层间剪切载荷,添加 CNTs 质量分数分别为 0% 和 0.2% ;
b—拉伸载荷,添加 CNTs 质量分数分别为 0% 和 0.2% ;
c—层间剪切载荷,添加 KH-550 质量分数分别为 0% 和 1.5% ;
d—拉伸载荷,添加 KH-550 质量分数分别为 0% 和 1.5%

图 5 添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环老化前后的典型的载荷 - 位移曲线

分数 1.5% 的 KH-550 时,拉伸、层间剪切强度保留率分别提高了 8.84%,14.46%;添加质量分数 0.2% 的 CNTs 时,拉伸、层间剪切强度保留率分别提高 11.91%,17.36%,添加 CNTs 对于复合材料耐老化性能的提升更有效。

2.6 微观断面分析

老化前后,添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环断面的 SEM 照片如图 6 所示。



a—老化前,未添加 KH-550 或 CNTs;

b—老化 56 d 后,未添加 KH-550 或 CNTs;

c—老化 56 d 后,添加 KH-550 质量分数为 1.5%;

d—老化 56 d 后,添加 CNTs 质量分数为 0.2%

图 6 老化前后添加不同质量分数 KH-550 或 CNTs 的 GF 增强 EP 复合材料 NOL 环断面的 SEM 照片

从图 6a 可以看出,未添加 KH-550 或 CNTs 时,复合材料 NOL 环断面的 GF 表面黏附有较多的 EP 基体颗粒,表现出良好的界面结合。从图 6b 可以看出,老化 56 d 后,由于 EP 基体以及 EP 基体与 GF 界面处受到损伤,沿纤维方向的 EP 基体出现了劈裂现象并且与 GF 剥离后的 EP 基体中出现了较多的裂纹。添加 KH-550 可以在 GF 与 EP 之间建立化学键,复合材料界面强度提高后,耐老化能力提高。从图 6c 可以看出,老化 56 d 后,拉伸断面的 GF 表面具有较多的高低断层条纹,但是对于 EP 性能的提升效果不明显,EP 沿 GF 方向出现了劈裂。CNTs 的加入可以提高复合材料破坏时的摩擦阻力并且阻碍水分子在复合材料内部的扩散。从图 6d 可以看出,老化 56 d 后,界面处受到损伤,GF 拔出后的 EP 基体中未出现明显的裂纹,基体损伤程度降低。

3 结论

(1) 能谱分析结果表明,在高温高压矿化水环境中,溶液中的离子由于体积、电中性的限制难以进入复合材料内部,复合材料性能的劣化主要是由于水分子在复合材料内部扩散造成的;FTIR 分析结果显示,进入复合材料内部的水分子对 EP 高分子链的完整性带来破坏,与极性官能团结合形成分子间氢键并且造成酯基的水解,靠近外部溶液的部位受到的损伤更为严重;动态力学性能测试表明,复合材料老化后 T_g 降低了 9℃,储能模量明显降低。

(2) 添加 KH-550 后可在在界面处建立的化学键提高了界面强度,添加 CNTs 可以阻止裂纹扩展并且在拔出过程中消耗能量,两者的加入均能提高复合材料的力学性能。

(3) 复合材料静态力学测试表明,老化后复合材料的拉伸强度、层间剪切强度下降;SEM 分析结果表明,复合材料老化后界面处受到损伤,出现了 GF 脱黏等弱界面现象。

(4) 添加 KH-550 或 CNTs 后可以限制水分子在复合材料内部的扩散并且降低外部环境对复合材料界面、基体产生的损伤。添加质量分数 1.5% 的 KH-550 后,复合材料的拉伸、层间剪切强度保留率提高了 8.84%,14.46%;添加质量分数 0.2% 的 CNTs 后,拉伸、层间剪切强度保留率分别提高 11.91%,17.36%,EP 基体中加入 KH-550 或 CNTs 后,复合材料的耐老化能力得到提升。

参考文献

- [1] 刘建华,赵亮,李松梅,等.盐雾环境对玻璃纤维增强树脂基复合材料力学性能的影响[J].复合材料学报,2007(3):18-22.
Liu Jianhua, Zhao Liang, Li Songmei, et al. Effect of salt spray on mechanical properties of glass fiber reinforced polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007(3):18-22.
- [2] 李萌.游艇用玻纤-碳纤混杂增强复合材料耐盐雾研究及寿命预测[J].工程塑料应用,2019,47(3):85-91.
Li Meng. Salt spray resistance and prediction of carbon fibre-glass-fibre hybrid reinforced composites for yachts[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):85-91.
- [3] 李萌,袁远红,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.
- [4] Odegard G M, Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy poly-

- mers and their composites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(24): 1695–1716.
- [5] 杨兰田, 邢明志, 张江江, 等. 复合材料井下油管的探索性研究[J]. 纤维复合材料, 2021, 38(1): 56–60.
- Yang Lantian, Xing Mingzhi, Zhang Jiangjiang, et al. Exploratory research on composites downhole tubing[J]. Fiber Composites, 2021, 38(1): 56–60.
- [6] 刘建军, 王延相, 陈厚, 等. 碳纤维 / 环氧树脂复合材料连续抽油杆的研制 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(5): 32–34.
- Liu Jianjun, Wang Yanxiang, Chen Hou, et al. Development of continuous sucker rod of carbon fibre epoxy resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(5): 32–34.
- [7] 陈健飞, 谢珂铭, 杨勇, 等. 玻璃钢储罐声振信号传播规律研究[J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2018(7): 103–107.
- Chen Jianfei, Xie Keming, Yang Yong, et al. Study on propagation law of vibration and acoustic signals of FRP tanks[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018(7): 103–107.
- [8] 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.
- [9] Wang X, Petru M. Effect of hygrothermal aging and surface treatment on the dynamic mechanical behavior of flax fiber reinforced composites[J]. Materials, 2019, 12(15). DOI:10.3390/ma12152376.
- [10] 陈竞哲. 系列 HNBR 复合材料的加工、性能及老化研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- Chen Jingzhe. Study on processing, performance and aging of series hnbr composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018.
- [11] Bagherpour S, Bagheri R, Saatchi A. Estimation of long-term stiffness of storage aged GFRP composite samples immersed in HCl acid by TTSP method[J]. Isrn Mechanical Engineering, 2011. DOI:10.5402/2011/251219.
- [12] 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.
- [13] Sawpan M A. Shear properties and durability of GFRP reinforcement bar aged in seawater[J]. Polymer Testing, 2019, 75: 312–320.
- [14] Reis J, Martins F, Mattos H. Influence of ageing in the failure pressure of a GFRP pipe used in oil industry[J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 71: 120–130.
- [15] 赵鹏. 碳纤维 / 不饱和聚酯树脂复合材料湿热老化行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- Zhao Peng. Hygrothermal aging behavior of carbon fibre/unsaturated resin composite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [16] Barkoula N M, Karabela M, Zafeiopoulos N, et al. Fast curing versus conventional resins-degradation due to hygrothermal and UV exposure[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2020, 14(5): 401–415.
- [17] 雷雪玲. 水合金属离子簇 $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ($M=Ca, Fe, Pb$) 结构与性质的理论研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- Lei Xueling. Theoretical investigation of structures and properties of the hydrated metal ion clusters $[M(H_2O)_n]^{2+}$ ($M=Ca, Fe, Pb$) [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [18] Yokozeki T, Iwahori Y, Ishiwata S. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs)[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3): 917–924.
- [19] 邱军, 陈典兵, 邱挺挺, 等. 碳纤维 / 碳纳米管 - 环氧树脂复合材料的耐老化性能 [J]. 材料研究学报, 2013, 27(2): 131–138.
- Qiu Jun, Chen Dianbing, Qiu Tingting, et al. Aging properties of carbon nanotubes/carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(2): 131–138.
- [20] 廖小晴, 姚兵, 王培武, 等. 硅烷偶联剂对长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料性能的影响 [J]. 塑料工业, 2019, 47(12): 111–115.
- Liao Xiaqing, Yao Bing, Wang Peiwu, et al. Effects of silane coupling agent on properties of long glass fiber reinforced polypropylene composite[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(12): 111–115.
- [21] Ishak Z A M, Ariffin A, Senawi R. Effects of hygrothermal aging and a silane coupling agent on the tensile properties of injection molded short glass fiber reinforced poly (butylene terephthalate) composites[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(8): 1635–1647.
- [22] 张世杰, 王汝敏, 刘宁, 等. 纺丝工艺对 T800 碳纤维及其复合材料性能的影响 [J]. 材料工程, 2019, 47(8): 118–124.
- Zhang Shijie, Wang Rumin, Liu Ning, et al. Effect of spinning process on the properties of T800 carbon fibre and its reinforced composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(8): 118–124.