

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.016

热氧环境对单向碳纤维增强聚合物基复合材料的影响^{*}

王云英¹, 向东东¹, 孟江燕¹, 丁祖群², 李超²

(1. 无损检测技术教育部重点实验室(南昌航空大学), 南昌 330063; 2. 中航工业成都飞机工业集团公司复合材料厂, 成都 610092)

摘要: 用热压罐制备了单向碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料(5429/T700), 对复合材料进行了最长90 d的150℃热氧环境处理, 观察和测试了不同处理时间的复合材料的红外光谱、质量变化、表面形貌、断口形貌、动态力学性能、弯曲强度和面内压缩强度。研究表明: 在热氧环境处理90 d后, 复合材料的红外峰值未显示新特征峰, 可能是因为树脂基体中未形成新的基团; 树脂基体的玻璃化转变温度、复合材料的弯曲强度和面内压缩强度均发生变化, 总体上有所升高, 且变化规律具有分形特征, 其分形维数分别为1.04和1.02。

关键词: 单向碳纤维; 双马来酰亚胺树脂; 热氧环境处理; 弯曲强度; 面内压缩强度

中图分类号: V258+3; N93

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0064-05

Effect of Thermal-oxidative Environment on Unidirectional Carbon Fiber Reinforced Composites

Wang Yunying¹, Xiang Dongdong¹, Meng Jiangyan¹, Ding Zuqun², Li Chao²

(1. Key Laboratory of Nondestructive Testing (Nanchang HangKong University), Ministry of Education, Nanchang 330063, China;

2. AVIC Chengdu Aircraft Industrial Corporation Composite Factory, Chengdu 610092, China)

Abstract: The unidirectional carbon fiber/bismaleimide resin matrix composites (5429/T700) were made by autoclave. The composites was thermal-oxidative treated at 150℃ for 90 days, the infrared spectrometry, weight loss, surface morphologies, fracture morphologies, dynamic mechanical properties (DMA), flexural strength and in-plane compressive strength of 5429/T700 composites treated different time were investigated. The results showed that new characteristic peaks were not been found in the infrared spectrometry of the composites, it was proved that the matrix had not generated new group, and T_g of the BMI, the flexural strengths, in-plane compressive strength of the composites changed, and all increased after treated for 90 days. There was a fractal characteristic in the changes of flexural strengths and in-plane compressive strength, and the fractal dimensions were 1.04 and 1.02.

Keywords: unidirectional carbon fiber; BMI resin; thermal-oxidative treating; flexural strength; in-plane compressive strength

碳纤维(CF)增强双马来酰亚胺(BMI)复合材料具有高强度、高比模量、低密度、耐腐蚀、可设计性好、抗疲劳性能优异等特点,广泛应用于航空航天领域^[1-2]。随着CF增强BMI复合材料的广泛应用,其也被越来越多地应用于不同使用环境,而复合材料在热、湿、紫外光等环境因素作用下会发生力学性能下降等现象^[3-6]。单向CF增强BMI复合材料(5429/T700)作为一种新型的高性能复合材料,目前国内外对其热氧环境下的性能变化鲜有研究^[7-9]。为更好地发挥5429/T700的使用性能,减少使用不当造成的危害,同时为预测其使用寿命、改善其性能提供重要数据,笔者对5429/T700在热氧环境下的行为规律进行了研究。

笔者主要对5429/T700进行人工热氧环境试验,通过红外光谱、质量变化、表面形貌、弯曲断口形貌、弯曲强度、面内压缩强度、动态力学性能的检测

分析,探讨热氧环境对该材料的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

单向CF增强BMI复合材料:5429/T700,厚度2 mm,表面各铺一层0°/90°正交纤维布预浸料,采用热压罐成型方法自制。

1.2 主要仪器及设备

热氧老化箱:QLH-225型,上海林频仪器设备有限公司;

电子天平:WDX-50C型,北京赛多利斯科学仪器有限公司;

^{*} 航空科学基金(2010ZF56025)、航空检测与评价航空科技重点实验室项目(ZK200929002)

联系人:王云英,博士,教授,主要从事高分子材料老化与失效等方面的研究

收稿日期:2012-08-21

微机控制电子万能试验机:WDX-50C型,上海华龙测试仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-50型,济南试金集团有限公司;

金相显微镜:DM1500型,深圳市海量光电有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,日本株式会社日立制作所;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX70型,德国Bruker公司;

动态热机械分析仪:Q800型,美国TA公司。

1.3 人工热氧环境处理

将5429/T700试样置于热氧老化箱中,依据ASTM D5510-2001,在 (150 ± 5) ℃环境下进行人工热氧环境处理,每10 d取出1组试样,并进行相关性能测试。

1.4 性能测试

将热氧环境处理前后的5429/T700粉末与KBr均匀混合、压片,进行FTIR测试。

测量经不同时间热氧环境处理后试样(尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$)的质量,记录质量变化。

用金相显微镜和SEM分别观察热氧环境处理前后5429/T700的表面形貌和弯曲断口形貌。

弯曲强度按ASTM D790-2010测试,试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,跨距为64 mm,夹头移动速率为4 mm/min。

面内压缩强度按ISO 14126-1999测试,试样尺寸为 $110\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,加载速率为1 mm/min。

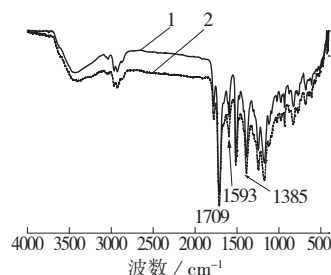
动态力学性能测试采用三点弯曲模式(试样尺寸为 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$),频率为1 Hz,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度为 $30 \sim 350^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

热氧环境会使复合材料中的树脂发生热降解或热氧降解等现象。根据红外光谱原理,相同的基团对红外光具有相似的吸收频率范围,而其他基团对该频率的吸收较小,在FTIR谱图中表现为具有相似的特征峰。树脂降解可能会生成新基团,这会造成FTIR谱图中的特征峰发生位移或产生新的特征峰^[10-12]。材料5429/T700未经受热氧环境和热氧环境下90 d后的FTIR谱图见图1。在图1中, 1709 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1593 cm^{-1}

处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, 1385 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰。由图1可以看出,BMI的主要基团($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ 等)的吸收峰波数并没有发生明显改变,也没有出现新的特征峰,表明热氧环境下树脂基体中未产生新的基团。



1—未经热氧环境处理;2—经90 d热氧环境处理

图1 材料5429/T700热氧环境处理前后的FTIR谱图

2.2 质量变化

在热氧环境下,材料5429/T700的质量变化与时间的关系如图2所示。由图2可以看出,质量变化率随时间的延长而逐渐增大,后期的质量变化率几乎恒定为0.65%。复合材料的质量变化主要是由材料内部的水分挥发和残余低分子物脱除引起的^[13-14]。随着热氧环境处理时间的延长,可挥发的成分基本脱除完全,最后质量变化基本恒定。

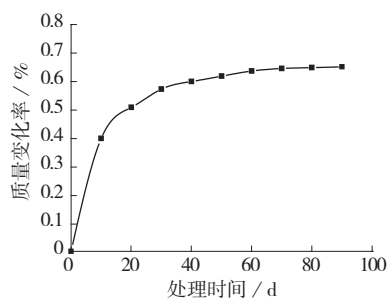


图2 热氧环境下5429/T700的质量变化与时间的关系

2.3 表面形貌和弯曲断口形貌分析

图3~图5示出5429/T700处理前及经热氧环境处理40 d,90 d后的表面形貌和弯曲断口形貌。从图3可以看出,热氧环境处理前后复合材料试样表面的树脂与纤维粘接良好,未出现纤维裸露和裂纹等老化特征,说明热氧环境未对复合材料表面造成明显的影响。

复合材料在弯曲时的应力状态比较复杂,既有拉应力、压应力,还有剪应力和局部挤压应力等,其破坏形式由纤维、基体和界面等的结构及性能决定^[15]。由图4、图5可以看出,未经热氧环境处理的复合材料在外部压力作用下,发生剪切破坏,其断口整

齐,没有纤维拔丝或分层现象,这是因为复合材料中纤维与树脂的界面粘接良好,界面很好地传递应力,纤维、基体的应变一致,故其断口整齐。热氧环境处理 40 d 和 90 d 后,复合材料的弯曲断裂模式和断口形貌均发生了变化,断口不平整,且出现分层。由表面形貌可知,热氧环境对复合材料界面粘接性能的影响不大,造成断裂模式发生改变和分层的原因可能是由于复合材料发生了后固化,使复合材料中树脂的刚度升高,在外部压力作用下,纤维、基体的应变不一致,造成复合材料内部应力集中,产生裂纹,由于裂纹扩展的不确定性,造成复合材料的断口不整齐和分层^[16-18]。

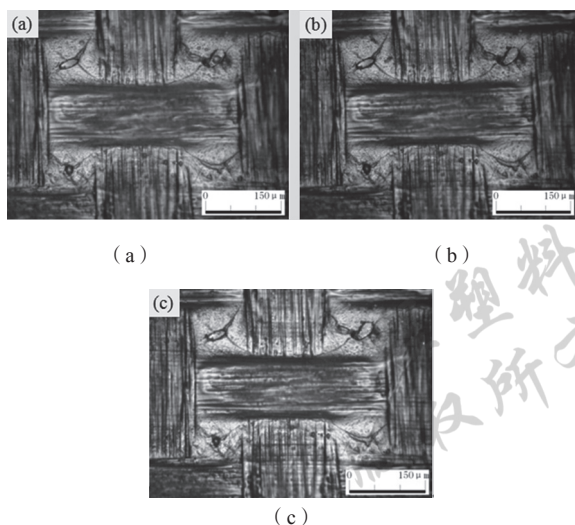


图 3 材料 5429/T700 处理前及经热氧环境处理 40 d, 90 d 后的表面形貌

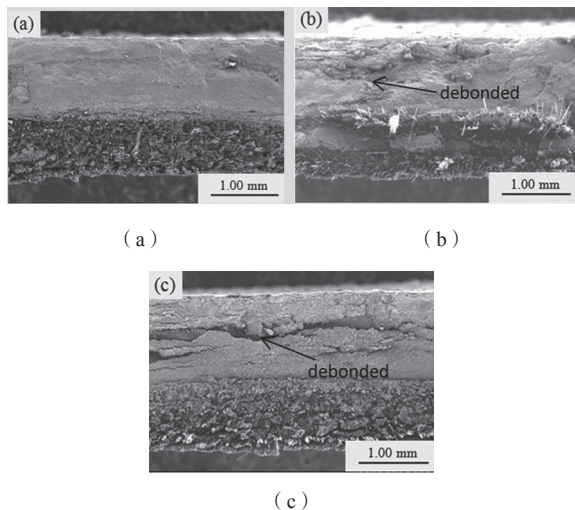


图 4 材料 5429/T700 处理前及经热氧环境处理 40 d, 90 d 后的弯曲断口宏观形貌

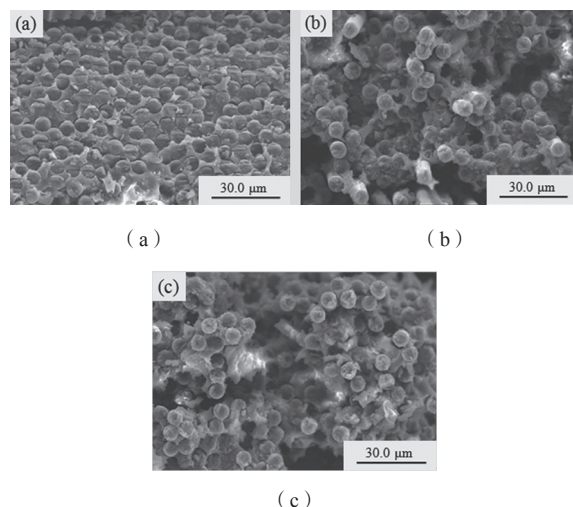


图 5 材料 5429/T700 处理前及经热氧环境处理 40 d, 90 d 后的弯曲断口微观形貌

2.4 力学强度

材料 5429/T700 的弯曲强度和面内压缩强度随热氧环境处理时间的变化关系如图 6 所示。从图 6 可以看出,复合材料的弯曲强度和面内压缩强度出现了上下波动式的变化,随着时间增加,强度总体呈上升趋势。与未经热氧环境处理时相比,热氧环境处理 90 d 后,材料 5429/T700 的弯曲强度和面内压缩强度分别提高 9.4% 和 8.4%。

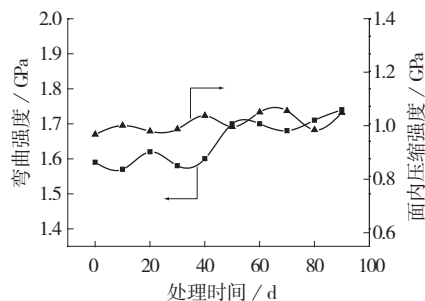


图 6 热氧环境下复合材料弯曲强度和面内压缩强度变化情况

复合材料的基体相、增强相和界面相的结构决定了复合材料的力学性能^[15]。在热氧环境下,复合材料的力学强度可能会受到残余应力、脱湿、低分子物挥发、热膨胀、后固化等因素的共同影响,从而引起弯曲强度无规律的变化。在经热氧环境处理时间较短的情况下,复合材料发生脱湿、低分子物挥发,使复合材料的塑化程度降低,刚性提高,弯曲强度增加;随着时间增加,可挥发物挥发完后,决定复合材料弯曲强度变化的因素主要是树脂的后固化。后固化使复合材料树脂的交联程度提高,使弯曲强度进一步增大。热氧环境下,在诸多影响因素中,树脂基

体的脱湿、低分子物挥发和后固化对弯曲强度的影响起主要作用,从而使复合材料弯曲强度呈上下波动式的增大^[19-20]。

根据德国学者 H.O.Peitgen 改变观察尺度计算曲线维数的方法^[21],按下式计算维数:

$$N = (1/R)^d \times b$$

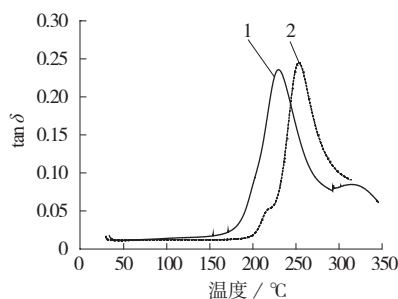
式中: N 为测量总次数; R 为处理时间; d 为维数; b 为常数。

在图 6 中的弯曲强度曲线和面内压缩强度曲线上,分别取 $R=3$ d 和 $R=10$ d,测得弯曲强度曲线的总次数分别为 $N=35$ 次和 $N=10$ 次,面内压缩强度曲线为 $N=34$ 次和 $N=10$ 次,代入上式中,分别计算得到弯曲强度曲线的维数为 1.04,面内压缩强度曲线的维数为 1.02。

从计算结果得知,曲线的维数不是整数而是分数,说明 5429/T700 复合材料弯曲强度和面内压缩强度的变化规律具有分形的特征,而且弯曲强度变化的复杂程度要大于面内压缩强度的变化。这与国内一些学者研究认为的材料在热氧环境下的行为具有分形现象相一致^[22-25]。

2.5 动态力学性能

复合材料的损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系如图 7 所示。由图 7 可见,未经热氧环境处理时,复合材料中树脂的玻璃化转变温度(T_g)为 230℃,经 90 d 的热氧环境处理后, $\tan\delta$ 峰值增大,且 T_g 提高了 29℃。这是因为在热氧环境中,材料 5429/T700 中的树脂基体会发生脱湿、低分子物挥发和后固化,树脂刚性增加,柔性下降,因此 $\tan\delta$ 峰值增大, T_g 升高^[26]。



1—未经热氧环境处理;2—热氧环境处理 90 d

图 7 材料 5429/T700 的损耗因子与温度的关系曲线

3 结论

(1) 5429/T700 经热氧环境处理 90 d 后,树脂基体未产生新的基团,其具有良好的耐热氧性。

(2) 材料 5429/T700 在热氧环境下,弯曲强度、

面内压缩强度和 T_g 均有所升高,树脂基体主要发生后固化,使复合材料的强度增大;随热氧环境处理时间的增加,复合材料的断裂模式发生改变,且出现分层现象。

(3) 材料 5429/T700 经热氧环境处理后,其弯曲强度曲线和面内压缩强度曲线的变化规律具有分形特征,分形维数分别为 1.04 和 1.02。

参考文献

- [1] 张厚江. 碳纤维复合材料(CFRP)钻削加工技术的研究[D]. 北京:北京航空航天大学,1998.
- [2] 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.
- [3] 李晓骏,陈新文. 复合材料加速老化条件下的力学性能研究[J]. 航空材料学报,2003,23(增刊):286.
- [4] 朱春芽,赵晴,孟江燕,等. 不饱和聚酯玻璃钢人工加速老化研究[J]. 失效分析与预防,2008,3(3):12-16.
- [5] 孟江燕,王云英,赵晴,等. 通用不饱和聚酯加速老化失效机理研究[J]. 失效分析与预防,2009,4(2):65-70.
- [6] 王云英,刘杰,孟江燕,等. 纤维增强聚合基复合材料老化研究进展[J]. 材料工程,2011(7):85-88.
- [7] 王云英,张建明,孟江燕,等. 紫外照射对新型双马来酰亚胺基复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2012,40(3):69-72.
- [8] Sang Y P, Heung S C, Won J C, et al. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications[J]. Composites: Part B, 2012,43(2):726-738.
- [9] Dinh Q V, Marco G, Marie C L. Experimental characterization of thermo-oxidation-induced shrinkage and damage in polymer-matrix composites[J]. Composites: Part A, 2012,43(4):577-586.
- [10] 钟世云,许乾慰,王公善. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京:化学工业出版社,2002:19-29.
- [11] Marais C, Katoh H. Effects of physical and chemical aging on strength and behavior of carbon/BMI composites for SST structures[C]//24th International Council of the Aeronautical Sciences. Yokohama, 2004:1-8.
- [12] 齐磊,李敏,顾轶卓,等. 几种碳纤维/双马树脂复合材料湿热特性实验研究[J]. 航空学报,2009,30(12):2476-2480.
- [13] 张艳萍. 碳纤维/环氧树脂复合材料的热氧老化机理[D]. 北京:北京化工大学,2007.
- [14] Lv X Y, Wang R T, Liu X H. Effect of thermal-oxidative aging on the mechanical properties of carbon fiber reinforced bis-maleimide composites[J]. Advanced Materials Research, 2010,152/153:829-833.
- [15] 王汝敏,郑水蓉,郑亚萍. 聚合物基复合材料及工艺[M]. 北京:科学出版社,2009:4.
- [16] 洗杏娟,李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱[M]. 北京:科学出版社,1993:51-53.

- [17] Parvatarsddy H, Wang J Z, Dillard D A, et al. Environmental aging of high-performance polymeric composites: Effect on durability [J]. Composites Science and Technology, 1995, 53 (4): 399-409.
- [18] Pochiraju K V, Tandon G P, Schoeppner G A. Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging [J]. Mechanics of Time Dependent Materials, 2008 (12): 45-68.
- [19] Bullions T A, McGrath J E, Loos A C. Thermal-oxidative aging effects on the properties of a carbon fiber-reinforced phenylethynyl-terminated poly (etherimide) [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63 (12): 1737-1748.
- [20] Guo Qiwei, Li Jialu, Zhang Juoli, et al. The effect of thermal aging on tensile strength of three-dimension and five-direction braided carbon fiber/BMI composites [J]. Advanced Materials Research, 2010, 150: 1139-1142.
- [21] Peitgen H O, Jurgens H, Sauge D. 混沌与分形—科学的新疆界 [M]. 2版. 田逢春, 译. 北京: 国防工业出版社, 2008: 136-138.
- [22] 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.
- [23] 张小锋, 郑冉, 孟江燕, 等. 基于BP神经网络的聚酯玻璃钢加速老化寿命预测 [J]. 失效分析与预防, 2011, 6 (2): 75-79.
- [24] 翁永基, 李相怡. 腐蚀预测与计量学基础 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
- [25] 孟江燕, 王云英, 张建明. 聚酯玻璃钢氙灯加速老化弯曲强度的分形现象研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2011 (3): 45-47.
- [26] Guo Zhansheng. Effects of storage aging on the cure kinetics of T700/BMI prepregs for advanced composites [J]. Polymer Composites, 2008, 29 (11): 1269-1275.

技术集成让塑机老设备焕发新机

不久前, 福建师范大学环境科学与工程学院院长陈庆华接受记者采访时表示, 该校与当地4家企业经过两年多的联合研发, 通过技术集成, 使挤出机和注塑机在整体节电25%的情况下, 提高了产品合格率及产量, 解决了塑料加工老企业、老设备的节能减排技术难题。

陈庆华院长说, 该项目为福建省区域科技重大项目——“塑料管道材料制造装备节能降耗技术研发及应用”, 由福建亚通新材料科技股份有限公司、福建恒杰塑业新材料有限公司、福建祥龙塑胶有限公司、福建振云塑业股份有限公司和福建师范大学共同承担, 日前刚刚通过福建省科技厅组织的验收。通过该项目的实施, 他们充分认识到技术集成的效应和节能降耗的空间很大, 在当地开创了同行业相关企业共同解决行业共性技术难题的先例。

统计数据显示, 4家塑料管道企业的产能在不新增生产线的情况下, 从原来的年产45万t提高到50万t。推广采用的电磁加热和哈伏式感应加热系统对挤出机和注塑机机筒加热系统的改造, 实现整体节电约25%, 生产速度提高15%左右, 产品合格率提高2个百分点。

据介绍, 该项目通过研发应用塑料管道制造装备的传动系统, 既可实现节能降耗, 又可提高材料的共混效果和管道的综合性能。而对均匀计量集中供料(加料)系统的改进, 实现了均衡挤出加工, 有利于提升开发薄壁和结构壁管等高档管材的技术水平, 提高塑料管材的成品率。塑料管道制造装备辅助系统的集成创新, 实现了集中供热、抽真空、冷却等, 从而去除了不必要的设备, 既可减少设备所占空间, 又可节约能耗及投资成本。此外, 项目组通过螺杆和模具系统结构的改变和改性塑料配方设计, 改善材料在成型塑料管道过程的流变性能, 实现了塑料管道的高速挤出, 提高单位产能, 从而达到节能降耗的目的, 产生了良好的经济效益和社会效益, 应用前景广阔。

福建师范大学在本项目实施过程中提供技术支撑, 项目

实施期间共获得授权发明专利3件、实用新型专利授权15件。

“从实施效果看, 该项目切实体现了产学研协同创新的巨大效应。作为高等院校及科研院所, 只有通过产学研结合, 才能更有效地实现科技成果转化, 未来我们将进一步在节能降耗方面与企业开展更深入广泛的合作。”陈庆华补充说。

(慧聪塑料网)

青岛顺德塑料机械有限公司75型平行双螺杆挤出机取得重大技术突破

不久前, 青岛顺德塑料机械有限公司自主研发的75型平行双螺杆挤出机, 以100% PET回收料作原料, 产量突破了700 kg/h, 达到708 kg/h。标志着公司生产的75型平行双螺杆挤出机在性能又上了一个新台阶, 取得重大的技术性突破。

公司研发人员针对PET回收料的特点, 经过反复试验, 改进了75型平行双螺杆挤出机的结构, 采用特殊设计的模头, 无需干燥结晶; 通过不断研究75型平行双螺杆挤出机的配置, 降低不必要的能耗, 使其性能进一步提高。该75型平行双螺杆挤出机的电机功率为132 kW, 所用回收料为一次回收的吸塑片材, 厚度为0.15 mm~0.2 mm, 回收料未经过任何处理, 其产量仍能突破700 kg/h, 完全可以替代传统85型平行双螺杆挤出机甚至92型平行双螺杆挤出机。在电气控制方面, 整机实现自动化控制, 使板材厚度的调整更为精准, 操作更为简单化、人性化。公司下一步将对85型平行双螺杆挤出机进行改造升级, 目标是使其产量突破1000 kg/h。

PET片材可以热成型加工各种包装产品, 具有良好的阻隔性、韧性和延展性, 可广泛应用于医药、食品电器、玩具等包装及印刷等行业, 市场前景广阔。

公司致力于塑料挤出机行业20多年, 是我国最早生产塑料机械的厂家之一, 有着扎实的功底和一流的研发队伍。公司以诚信为立业之本, 以高品质的产品、优质的服务对待每一个用户。

(杨韵洁)