

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.017

紫外光照射对新型双马来酰亚胺基复合材料性能的影响^{*}

王云英¹, 张建明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, 成都 610092)

摘要: 利用紫外灯对 T700 碳纤维增强双马来酰亚胺基复合材料(T700 / 5429)进行了 90 d 的紫外光照射, 采用扫描电子显微镜、万能试验机、傅里叶变换红外光谱仪及动态热机械分析仪分析了紫外光照射前后复合材料的表面形貌、弯曲断面形貌、特征基团透射峰面积及力学性能的变化情况。结果表明, 经 90 d 的紫外光照射后, T700 / 5429 表面纤维出现裸露, 树脂基体有脱落的现象; 而复合材料的面内压缩强度和弯曲强度保持较好。透射峰面积的变化、纤维裸露及玻璃化转变温度的降低表明了 90 d 紫外光照射会使双马来酰亚胺树脂基体的酰亚胺环裂解。

关键词: T700 碳纤维复合材料; 紫外光照射; 动态力学性能; 面内压缩强度

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0069-04

Effect of Ultraviolet Irradiation on Properties of Novel Model BMI Matrix Composites

Wang Yunying¹, Zhang Jianming¹, Meng Jiangyan¹, Ding Zuqun², Li Chao²

(1. Key Laboratory of NDT (Nanchang Hangkong University), the Ministry of Education, Nanchang 330063, China;

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

Abstract: T700 carbon fiber reinforced BMI composites(T700 / 5429) were irradiated for 90 days by using the ultraviolet lamp. Scanning electronic microscope, universal testing machine, FTIR and DMA were used to analyze the changes of surface morphology, flexural fracture morphology, the transmission peak area of characteristic groups and mechanical properties of the composites before and after ultraviolet irradiation. The results indicated that after ultraviolet irradiation for 90 days, carbon fibers on the surface of T700 / 5429 exposed and the resin matrix was detached. On the other hand, in-plane compressive strength and bending strength of the composites were almost intact. The changes of transmission peak area, the exposure of fibers and the decrease of glass transition temperature indicated the imide ring of the resin matrix was dissociated after ultraviolet irradiation for 90 days.

Keywords: T700 carbon fiber composite; ultraviolet irradiation; dynamic mechanical property; in-plane compressive strength

碳纤维增强复合材料以其低密度、高比强度、高比模量等优异的力学性能在现代飞机的结构部件上得到了广泛应用^[1]。除了承受各种复杂的、长时间的疲劳载荷外, 复合材料还受着各种环境因素(如温度、湿度、紫外光等)的影响^[2], 这制约了复合材料在各领域的应用前景。国内航空领域对 T300 碳纤维复合材料进行耐紫外加速老化实验, 发现该材料具有抵御紫外线的能力^[3-4]。国内外一些学者对其它纤维增强复合材料耐紫外光照射性能进行了研究^[5-9]。T700 碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料(T700 / 5429)是国内近年来研制的一种性能优异的新型复合材料, 但目前对其抵御环境辐射(如紫外线)能力方面的研究尚未见报道。

为此, 笔者对 T700 / 5429 进行了 90 d 的紫外光照射, 测试了其静态及动态力学性能、断口形貌和表面形貌、基体树脂特征基团峰及其面积, 探讨了紫

外光照射对 T700 / 5429 性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要设备及仪器

紫外灯: UV-A340 型, 喷淋型, 北京北方利辉试验仪器设备有限公司;

环境扫描电子显微镜(ESEM): SU1510 型, 日本株式会社日立制作所;

微机控制电子万能试验机: WDW-50 型, 济南试金集团有限公司;

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

动态热机械分析(DMA)仪: Q800 型, 美国 TA

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

联系人: 张建明, 硕士研究生

收稿日期: 2011-12-15

公司。

1.2 T700 / 5429 层压板固化工艺

将单向铺层 2 mm 且已层压好的未固化 T700 / 5429 层压板放入热压罐中,室温下抽真空,其真空度不小于 0.095 MPa,以 1.5 °C / min 的速度升温至 100 °C 时加压至 0.6 MPa,继续升温至 150 °C,保温 3 h。保持压力,以 1.5 °C / min 的速度升温至 200 °C,保温 4.5 h。在热压罐中自然冷却至 60 °C 以下,开罐取出。

1.3 紫外光照射

将 T700 / 5429 放入 340 nm 的紫外光环境中照射 90 d,连续紫外光暴露并定时喷淋(18 min 喷淋,102 min 不喷淋),紫外光的辐照度为 0.55 W / m²,黑板温度 60 ± 3 °C,每隔 10 d 取一组试样进行分析测试。

1.4 性能测试

表面形貌观察:对弯曲断裂试样断面喷金,利用 SEM 观察紫外光照射前后的断面形貌并拍照。

面内压缩强度按 GB / T 5258-2008 测试,采用 A2 型剪切加载方式,加载速度为 1 mm / min ;

弯曲强度按 GB / T 3356-1999 测试,采用简支梁三点弯曲试验法,加载速度为 4 mm / min ;

FTIR 分析:采用 KBr 压片法,把紫外光照射前后试样的表面树脂制成粉末和 KBr(按 1 : 50 质量比)混匀、压片,分辨率为 4 cm⁻¹。

DMA 分析:试验频率为 1 Hz,升温速率为 3 °C / min。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及弯曲断面形貌观察

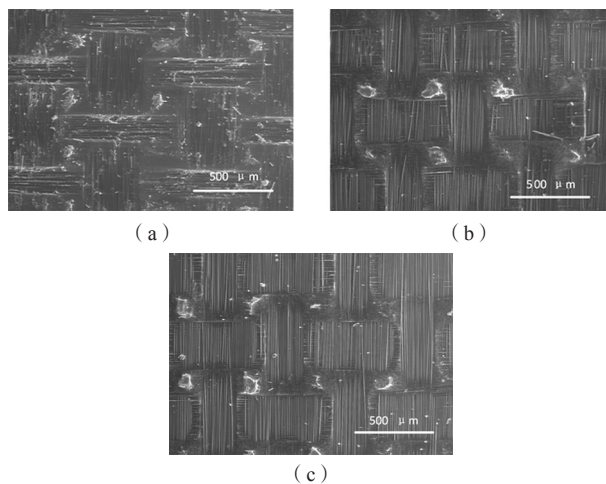
紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的表面形貌如图 1 所示,其弯曲断面形貌如图 2,3 所示。

由图 1 可见,随着紫外光照射时间的增加,表面树脂层出现银纹,纤维有一定的裸露,表明 90 d 的紫外光照射使表面的树脂产生轻微脱落,裸露的碳纤维并无损伤。

由图 2,3 可见,未经紫外光照射的复合材料断面平整,纤维与树脂界面粘接状况良好,表现为脆性断裂。紫外光照射 50 d 时,断面不平整,出现裂纹,有部分树脂脱落,紫外光照射 90 d 后,树脂脱落的部分增多,裂纹增大。

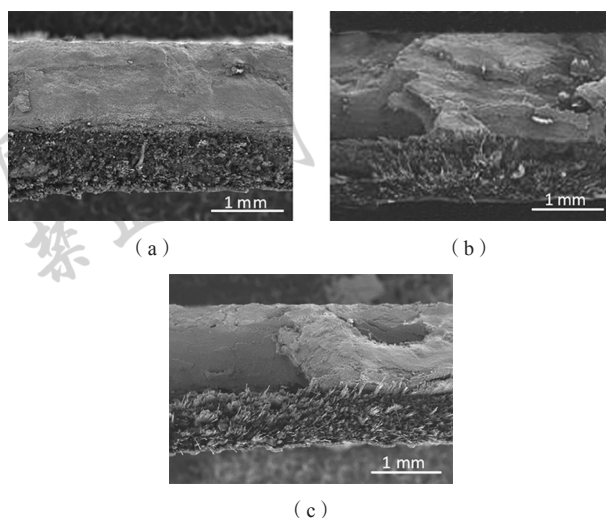
2.2 面内压缩强度及弯曲强度

紫外光照射时间对 T700 / 5429 面内压缩强度与弯曲强度的影响分别如图 4,5 所示。



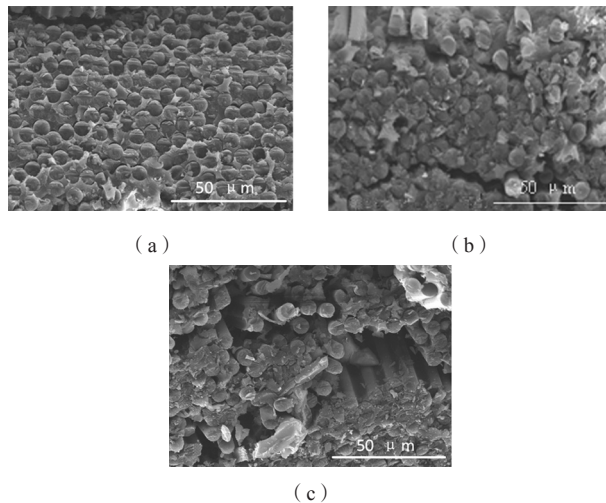
a—0 d ; b—50 d ; c—90 d

图 1 紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的表面形貌



a—0 d ; b—50 d ; c—90 d

图 2 紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的弯曲断面宏观形貌



a—0 d ; b—50 d ; c—90 d

图 3 紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的弯曲断面微观形貌

由图 4,5 可以看出,随着紫外光照射时间的增

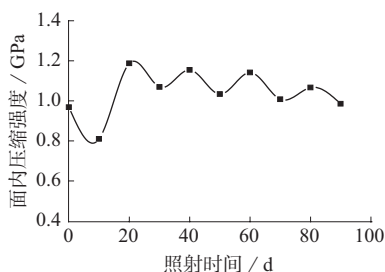


图4 紫外光照射时间对 T700 / 5429 面内压缩强度的影响

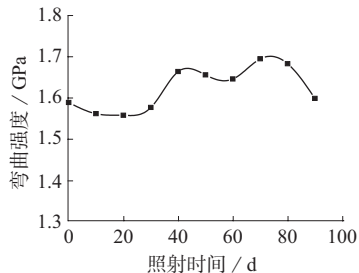


图5 紫外光照射时间对 T700 / 5429 弯曲强度的影响

加,复合材料的面内压缩强度和弯曲强度均呈先下降后上升再下降的波浪式变化,但变化范围很小,基本没有下降。

由表面形貌及弯曲断面形貌照片可知,在开始阶段,紫外光对复合材料表面的树脂基体破坏较明显,辐照过程中的喷淋水的作用使复合材料对光更加敏感^[10],表层裂纹缺陷增多,表层树脂产生了轻微脱落,界面粘接能力减弱,导致面内压缩强度及弯曲强度均有所下降。紫外光照射 10 d 后,复合材料的强度上升,说明在照射过程中树脂基体存在后固化和物理老化,基体的后固化使树脂与纤维的结合更加紧密,而树脂基体的物理老化会提高热固性树脂的密度、刚性等^[11]。紫外光照射后期,随着紫外光照射时间的增加,强度呈波浪式下降,因为适度交联可以提高力学强度,但交联会造成结晶度下降,取向困难,反而对强度不利^[12]。

2.3 FTIR 谱图

T700 / 5429 经紫外光照射不同时间后的 FTIR 谱图如图 6 所示。

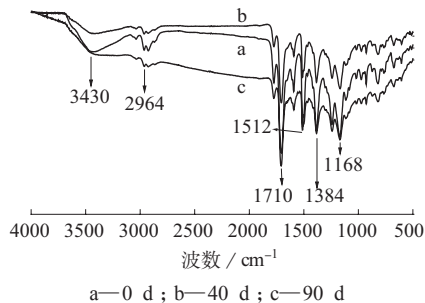


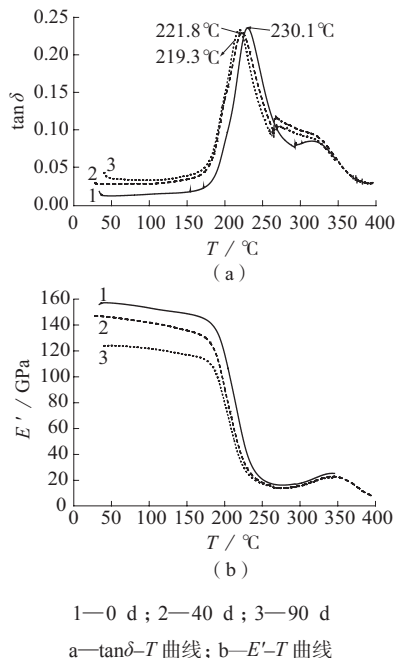
图6 T700 / 5429 经紫外光照射不同时间后的 FTIR 谱图

由图 6 可以看出,3430 cm^{-1} 处为—OH 伸缩振动吸收峰,即为水分的特征吸收峰,2964 cm^{-1} 处为亚甲基伸缩振动吸收峰,1774 cm^{-1} 、1710 cm^{-1} 处为酰亚胺环上羰基伸缩振动吸收峰,1384 cm^{-1} 处为亚胺环上的—OCN 吸收峰。

T700 / 5429 在照射过程中并没有发现新的吸收峰生成,也没有吸收峰消失,但从图 6 可以看出吸收峰峰值面积发生了变化,如 2964 cm^{-1} 处亚甲基峰、1710 cm^{-1} 处酰亚胺环上羰基和 1384 cm^{-1} 处亚胺环上的—OCN 基峰面积变小,表明树脂基体上酰亚胺环存在裂解现象。紫外光照射 90 d 后复合材料的 FTIR 谱图上吸收的峰高相比未照射的低,说明交联程度有所降低。

2.4 DMA 分析

紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的 $\tan\delta - T$ 与 $E' - T$ 曲线如图 7 所示。由图 7 可知,复合材料的 T_g 和 E' 随紫外光照射时间的增加有所降低。当照射时间为 90 d 时,与未照射相比,复合材料的 T_g 和 E' 分别降低了 10.8℃ 和 33 GPa。这是因为长时间的紫外光照射使得酰亚胺环裂解,分子链段间运动变得容易,从而使复合材料的 T_g 降低,且由于 E' 表示的是弹性形变储存的能量, E' 的降低表明复合材料经紫外光照射后界面的粘接能力减弱。

图7 紫外光照射不同时间后 T700 / 5429 的 $\tan\delta - T$ 与 $E' - T$ 曲线

3 结论

(1) 紫外光照射 90 d 后, T700 / 5429 层压板的表面树脂基体有轻微脱落,碳纤维裸露在外但并

无损伤。

(2) T700 / 5429 的面内压缩强度和弯曲强度都呈先降低后升高再缓慢降低的波浪式变化趋势,静态力学性能保持较好。

(3) FTIR 透射峰面积的变化及 T_g 和 E' 的降低表明紫外光照射会造成 T700 / 5429 中基体的酰亚胺环裂解。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 3.
- [2] Selzer R, Friedrich K. Mechanical properties and failure behavior of carbon fiber-reinforced polymer composites under the influence of moisture [J]. Composites Part A, 1997, 28A: 595-604.
- [3] 董闽沅, 李岩. 紫外老化对 T300 碳纤维增强环氧树脂复合材料性能的影响[M] // 复合材料: 创新与可持续发展(下册). 北京: 中国科学技术出版社, 2010: 1049-1052.
- [4] 彭雷, 张建宇, 鲍蕊, 等. 湿热、紫外环境对 T300 / QY8911 复合材料孔板静力性能的影响[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 18-23.
- [5] Shokrieh M M, Bayat A. Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass / polyester composites [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(20): 2443-2455.
- [6] Compston P, Schiemer J, Cvetanovska A. Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glassfibre / vinylester composite [J]. Composite Structures, 2008, 86(1-3): 22-26.
- [7] Gu H. Degradation of glass fibre / polyester composites after ultraviolet radiation [J]. Materials & Design, 2008, 29(7): 1476-1479.
- [8] Giori C, Yamauchi T. Effects of ultraviolet and electron radiations on graphite-reinforced polysulfone and epoxy resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 29: 237-249.
- [9] 郭明映, 李海斌, 张晖, 等. 紫外老化对芳纶 / 环氧复合材料性能和结构的影响[J]. 纤维复合材料, 2008(1): 35-38.
- [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: 108.
- [11] 张琦, 黄故. 不饱和聚酯基玻璃钢材料的紫外线老化研究[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26(3): 14-16.
- [12] 马德柱, 何手笙, 徐种德, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

优惠销售 2000 ~ 2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~ 2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元 / 套, 单册价格如下:

- 《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元 / 册;
- 《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元 / 册;
- 《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元 / 册;
- 《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元 / 册;
- 《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元 / 册;
- 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元 / 册;
- 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元 / 册;
- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元 / 册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元 / 册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元 / 册;
- 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元 / 册;
- 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元 / 册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元 / 盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223

85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>