

环境因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料性能的影响

刘 凯 陈 斌 戴剑雄 朱 杉

(北京航空航天大学,北京 100083) (空军驻山东地区军事代表室,济南 250023)

摘要 采用实验手段模拟环境因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料性能的影响。结果表明,复合材料的介电性能受相对湿度的影响较大,但对温度和频率具有较好的稳定性;高低温交变和光照对复合材料力学性能的破坏较小,湿热条件对复合材料力学性能的影响较大;高低温交变和光照对复合材料线膨胀系数影响很小,水煮使复合材料线膨胀系数有较大提高。

关键词 环境因素 环氧树脂 透波复合材料 性能 影响

透波复合材料作为一种集结构、透波于一体的多功能材料,主要应用于航空、航天、电子电气、军事雷达等领域。其使用环境比较复杂,常常要受到雨蚀、高低温交替变化、紫外线辐射等环境因素的影响,造成材料透波性能下降、强度损失及尺寸变形等问题。因此,为了高效、可靠的起到透波作用,除了要求材料自身具有良好的介电性能和力学性能外,还要求具有较强的耐环境能力。

透波复合材料在潮湿、温度、阳光照射、氧及臭氧、生物、压应力等自然环境下,都会发生不同程度的老化、降解和失效^[1]。在环境因素的作用下,透波复合材料中的树脂基体发生降解断裂,导致其介电性能、力学性能和线膨胀系数发生变化。其中温度、潮湿、电磁频率和光照等环境因素对透波复合材料的介电性能、力学性能和线膨胀系数影响较为显著。笔者主要研究了湿度、温度、频率、光照等因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料介电性能、力学性能和线膨胀系数的影响,以期为该透波复合材料更好地应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料:自制。

1.2 主要设备、仪器

烘箱:WHT4/120 型,英国 Lenton 公司;

电子分析天平:FA2004 型,上海精密仪器仪表有限公司;

高低温试验箱:GDW-100 型,常州中捷实验仪器制造有限公司;

介电性能测试仪:TH2818 型,常州同惠电子有限公司;

电子万能试验机:CMT4304 型,深圳新三思计量技术有限公司;

热膨胀仪:DIL402PC 型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试验方法

(1) 水煮试验

将按力学性能测试标准试样放入 100℃ 沸水中连续水煮 200 h,测试力学性能变化。

(2) 高低温交替变化试验

以 5℃/min 的升温速率将复合材料试样从室温升至 70℃,保温 10 h 后降温至 -55℃,然后在 -55℃ 下保留 10 h 完成一个交变循环。20 个循环后进行力学性能测试。

(3) 光照试验

采用辐射强度为 $1.60 \times 10^6 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的氙灯对复合材料试样持续照射 30 d,然后进行力学性能测试。

1.4 性能测试

(1) 介电性能

介电参数用介电性能测试仪测试。介电参数的频率特性测试中测试条件为室温、相对湿度 42%,测试频率范围为 1 ~ 15 GHz。介电参数的温度特性测试中测试频率为 10 GHz,相对湿度为 42%,温度范围为 15 ~ 200℃。

(2) 力学性能

拉伸强度按 GB 1446-2005 测试,加载速率为 2 mm/min;弯曲强度按 GB 1446-2005 测试,加载速率为 5 mm/min;层间剪切强度按 GB/T 1450.1-2005 测试,加载速率为 1 mm/min。以上力学性能测试结果均为 5 根有效试样的平均值。

(3) 线膨胀系数测试

线膨胀系数按 GB 1036-2008 测试,温度范围

为室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试在 Ar 气氛中进行。

2 结果与讨论

2.1 环境因素对透波复合材料介电性能的影响

(1) 相对湿度

图1示出相对湿度对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料介电性能的影响。

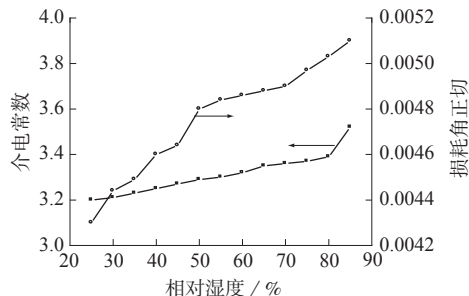


图1 相对湿度对复合材料介电性能的影响

由图1可以看出,随着相对湿度的增加,复合材料的介电常数与损耗角正切值均呈上升趋势。当相对湿度由25%变化到85%时,介电常数由3.20变为3.52,增大了10%;损耗角正切值由0.0043变为0.0051,增大了18.6%。这是因为水是高介电损耗物质,介电常数较大,约为77。当透波复合材料吸附空气中的水分后,介电常数增加,介电损耗增大,从而引起电磁波透过率的下降。

(2) 温度

图2示出温度对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料介电性能的影响。

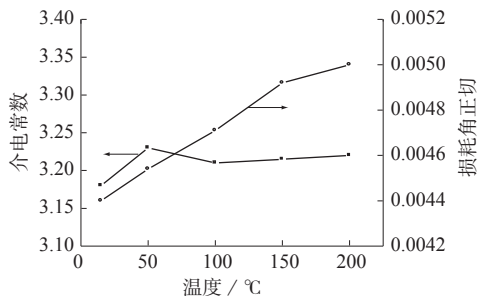


图2 温度对复合材料介电性能的影响

从图2可以看出,复合材料的介电常数对温度具有很好的稳定性。随着温度升高,介电常数先略有增加,然后略有回落,最后趋于稳定。这是因为材料的介电性能主要取决于电介质的偶极取向极化。当温度很低时,介质热运动动能很小,偶极的取向极化松弛时间很长,完全跟不上频率的变化,所以介电常数小。温度逐渐上升时,介质热运动动能增大,松弛时间逐渐减小,偶极取向极化也开始发生,因此介

电常数随温度升高而增大。当温度升高到某一值时,介质热运动的动能很大,取向极化松弛完全跟上频率的变化,此时介电常数由最大值开始变小。同时由于热运动增大使偶极取向程度降低,取向极化质点数目减少,导致介电常数随之下降。温度继续升高,介电常数趋于稳定^[2]。从整个温度范围内来看,介电常数的最大变化率约为1.5%,因此介电常数具有良好的温度特性。

由图2还可看出,复合材料的介电损耗角正切随温度升高而增加。这是由于随温度升高,所激活的自由载流子引起的电导电流增加所致,电导电流随介质温度的升高按指数规律增加,当温度足够高时,可能成为主要的损耗^[2]。介电损耗角正切在整个温度范围内最大变化率约为15%,因此损耗角正切值对温度的稳定性相对较差。

(3) 频率

室温下频率对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料介电性能的影响如图3所示。

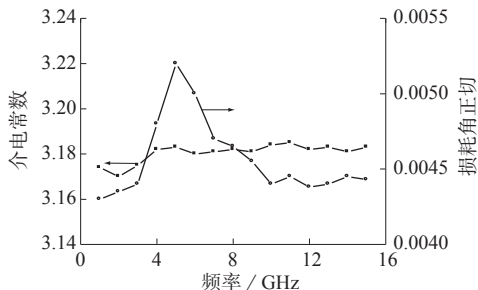


图3 频率对复合材料介电性能的影响

由图3可以看出,复合材料的介电常数随频率的增加先略有升高,随后基本保持不变。这是由于随着频率增加,介质的取向极化与界面极化逐渐跟不上电场的变化,只有电子极化、原子极化等变形极化起作用,此类极化为弹性位移极化,不消耗能量,对介电常数的影响很小^[3]。

复合材料的介电损耗角正切在4~7 GHz频率范围内随频率的变化较为复杂,变化范围较大,而在10 GHz以上又趋于稳定。这可能是由于复合材料中存在较多的微气孔,微气孔很容易且不可避免地吸附水分。水是能明显增加介电损耗的极性杂质,在低频下主要以离子电导形式增加电导电流,产生电导损耗,在高频范围内,水分子发生偶极取向极化松弛,出现损耗峰^[3]。复合材料的介电损耗角正切在4~7 GHz频率范围内出现损耗峰,这可能就是在此频率范围内水分子发生偶极松弛而出现的介电损耗峰。

2.2 环境因素对透波复合材料力学性能的影响

(1) 湿热环境

表 1 示出玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料水煮 200 h 前后力学性能的测试结果。

表 1 复合材料水煮 200 h 前后的力学性能

项 目	水煮前	水煮后	保留率 / %
拉伸强度 / MPa	186.5	173.9	93
弯曲强度 / MPa	193.4	176.7	91
层间剪切强度 / MPa	26.3	16.1	61

由表 1 可以看出, 200 h 水煮使该透波复合材料的各项力学性能降低, 但拉伸强度和弯曲强度下降较少, 水煮后拉伸强度和弯曲强度的保持率分别为 93% 和 91%, 显示出了极好的耐湿热老化性能, 表明水煮对复合材料的拉伸强度和弯曲强度影响不大。但水煮后复合材料的层间剪切强度下降较多, 保持率只有 61%。这主要是因为吸入的水分子会在高温作用下使复合材料基体与纤维的界面层间产生过大的内应力, 导致界面粘结强度下降, 从而严重影响层间剪切强度^[4]。

(2) 高低温交变

透波复合材料在使用过程中要面临高低温交变环境。自然大气条件下, 高温为 70℃ 左右, 低温在 -55℃ 左右。在这种高低温交变的环境影响下, 复合材料的强度保持率是评价其使用性能好坏的重要指标。高低温交变会使树脂基体和增强纤维的界面层由于两种材料的线膨胀系数不同而产生热应力, 破坏界面层粘结, 从而降低复合材料界面传递应力的能力, 使复合材料的整体力学性能下降^[5]。表 2 示出实验室模拟高低温交变对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料力学性能的影响。

表 2 高低温交变对复合材料力学性能的影响

项 目	试验前	试验后	保留率 / %
拉伸强度 / MPa	186.5	180.9	97
弯曲强度 / MPa	193.4	183.7	95
层间剪切强度 / MPa	26.3	24.5	93

从表 2 可以看出, 高低温交变对复合材料的性能影响不大。这说明玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料界面层对高低温交变的破坏并不敏感。

(3) 光照

光照也是引起材料性能下降的重要因素。这是因为光照的光波能量很大, 可以使复合材料中基体树脂的分子键断裂而导致材料变脆或性能下降。表 3 示出光照对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料力学性能的影响。

表 3 光照对复合材料力学性能的影响

项 目	试验前	试验后	保留率 / %
拉伸强度 / MPa	186.6	181.3	97
弯曲强度 / MPa	193.5	185.7	96
层间剪切强度 / MPa	26.2	25.1	96

从表 3 可以看出, 光照对复合材料的力学性能影响不大。这是因为复合材料中基体树脂主要为环氧树脂, 环氧树脂分子中 C—O 键的键能都为 326 kJ/mol, 而光照的光能在 100 kJ/mol 以下, 很难使 C—O 键断裂。同时 C—O 键紧密排列在碳链的周围, 保护 C—C 键免受紫外线的辐射。所以玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料的耐光照老化性能很好。

2.3 环境因素对透波复合材料线膨胀系数的影响

(1) 温度

图 4 示出温度对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料线膨胀系数的影响。

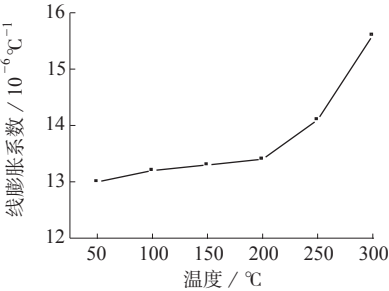


图 4 温度对复合材料线膨胀系数的影响

从图 4 可以看出, 材料的线膨胀系数随温度的升高呈增大趋势, 室温到 200℃ 之间增势较缓, 250 ~ 300℃ 之间的线膨胀系数急剧升高。但总的看来, 复合材料的线膨胀系数变化率在 50 ~ 200℃ 内都很小, 说明该复合材料在使用温度范围内具有良好的尺寸稳定性。

(2) 其它因素

图 5 示出其它环境因素对玻璃纤维增强环氧树脂基透波复合材料线膨胀系数的影响情况。

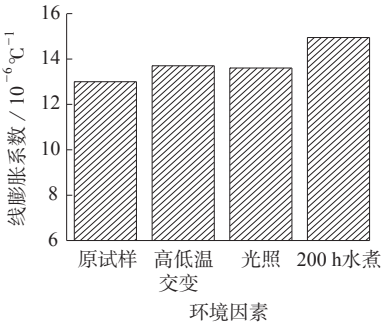


图 5 其它环境因素对复合材料线膨胀系数的影响

由图5可以看出,光照和高低温交变对复合材料的线膨胀系数几乎没有影响,而200 h水煮使复合材料的线膨胀系数有较大提高,约比原来提高了15%,这主要是由于复合材料中基体与界面间吸入的水分引起的。由此可见,吸水率是影响复合材料线膨胀系数稳定性的主要因素。

3 结论

(1) 复合材料的介电性能受相对湿度的影响较大,但对温度和频率具有较好的稳定性。相对湿度从25%变化到85%时,介电常数增大了10%,介电损耗角正切增大了18.6%。

(2) 高低温交变和光照对复合材料力学性能的破坏较小,老化后复合材料的力学性能保持率均在95%左右;湿热条件对复合材料力学性能的影响较大,水煮200 h后,虽然拉伸强度和弯曲强度的保持

率仍在90%以上,但层间剪切强度的保持率只有61%。

(3) 复合材料的线膨胀系数在50~200℃内变化很小,具有良好的尺寸稳定性;光照和高低温交变对线膨胀系数几乎没有影响,而200 h水煮使线膨胀系数有较大提高。

参考文献

- [1] Sookay N K. Environmental testing of advanced epoxy composites [J]. Composite Structures, 2003, 62: 429-433.
- [2] 曾竟成,罗青,唐羽章. 复合材料理化性能[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1998.
- [3] 魏伯荣,狄西岩,朱光明. 频率对蜂窝夹层复合材料电磁波透过程的影响[J]. 绝缘材料, 2001(3): 42.
- [4] 张佐光. 功能复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [5] 闻荻江. 复合材料原理[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1997.

EFFECT OF ENVIRONMENT FACTORS ON PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED EPOXY RESIN WAVE-TRANSPARENT COMPOSITES

Liu Kai

(Beihang University, Beijing 100083, China)

Chen Bin, Dai Jianxiong, Zhu Shan

(Military Representative Office of PLA Air Force in Shandong Region, Jinan 250023, China)

ABSTRACT The effects of environmental factors on properties of glass fiber reinforced epoxy resin wave-transparent composites were simulated by experimental means. The results showed that the dielectric properties of the composites was more serious to relative humidity, but it had good temperature and frequency stability; the destruction of high and low temperature and light on the mechanical properties was small, but the effect of hot and humid conditions on the mechanical properties was bigger; the light and high and low temperature had little effect on the linear expansion coefficient, but the boiling improved the linear expansion coefficient greatly.

KEYWORDS environmental factors, epoxy resin, wave-transparent composite, performance, effect

未来我国生物塑料年产能将超10万t

2009年全球生物塑料的需求量为38.5万t,预计到2013年生物塑料的需求量将有望超过90万t,市场规模约为26亿美元。预计到2018年,全球生物塑料需求达200万t,市场价值将超过50亿美元。

生物塑料需求增长的主要动力来自于消费者对更环保和可持续产品的需求。另一方面,由于原油和天然气价格的持续上涨,生物塑料将比石油基树脂更具竞争力。

西欧作为全球生物塑料需求量最大的地区,2008年的需求占全球的40%左右。预计受日本需求强劲增长提升,亚太地区将成为世界上生物塑料需求增长最快的地区,到2013年亚太地区占市场份额将与西欧市场相当。世界其他地区,如拉丁美洲和东欧的生物塑料需求也将持续增长。

目前,生物塑料的生产主要集中于北美、西欧和日本等发达国家和地区。弗里多尼亚集团预测,到2013年,我国生物塑料生产能力将超过10万t/a,到2018年巴西将成为全

球生物塑料的主要生产国。到2025年,亚洲将是生物塑料市场的领导者,约占市场32%的份额,其次是欧洲占31%、美国占28%。

(中化网)

高强度PE包装膜专用料可完全替代进口产品

目前,中国石化股份有限公司齐鲁分公司塑料厂已经实现了高强度聚乙烯(PE)包装膜专用料新产品的工业化生产,并且该包装膜专用料新产品的生产暂时填补了国内空白。

高强度PE包装膜专用料具有光学透明性好、低温冲击性能优异、抗撕裂和抗刺穿强度高、热密封起始温度低、密封性能出色等良好性能。目前,国内使用的同类强度PE包装膜专用料主要依赖进口。

此外,高强度PE包装膜专用料除用作包装材料外,还可用于复合膜封焊层、电线电缆、软管、发泡材料和聚烯烃改性剂等。经检测,新产品的各项性能指标均达到了优级品的标准,可完全替代进口产品。

(中聚网)