

环境老化对CF/VE 拉挤复合材料动态力学性能的影响

于运花¹, 周同悦¹, 王莉莉^{1,2}, 杨小平¹, 刘鸿亮³

(1. 北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029;

2. 北京玻璃钢研究设计院, 北京 102101; 3. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要:采用动态力学热分析(DMTA),研究了碳纤维/乙烯基酯树脂(CF/VE)拉挤复合材料在65℃蒸馏水和3%NaCl、5%H₂SO₄及10%NaOH水溶液中浸泡不同时间及重新干燥后,其动态力学损耗(tan δ)和玻璃化转变温度(T_g)的变化。结果表明,随浸泡时间的延长,四种介质中复合材料的力学损耗均有不同程度的递增,其中,以NaOH水溶液中的增加幅度最大,而且出现了tan δ 的分峰现象; T_g 在浸泡初期逐渐下降,浸泡后期,除在NaOH水溶液中出现短暂的平稳又继续下降外,其余三种介质中均趋于一稳定值。重新干燥后,NaOH水溶液中,tan δ 的分峰现象消失,但因水解脆化作用导致复合材料的 T_g 比浸泡前偏高,其余三种介质中,不存在水解反应, T_g 均与浸泡前的相同。

关键词:碳纤维;复合材料;损耗因子;老化

中图分类号:O631.3+3

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2007)06-0140-04

碳纤维/乙烯基酯树脂(CF/VE)拉挤复合材料以其优异的比强度、耐腐蚀性能在石油化工、建筑、交通等领域的应用范围正逐年扩大。其中,油田采油用的连续碳纤维抽油杆是其典型的应用之一^[1]。抽油杆用CF/VE拉挤复合材料用于几千米地层中,既承受抽油运行的交变载荷和地层温度热效应,又长期处于大量地层水及含酸、碱或盐的原油的浸泡中,其性能必然发生变化。为此,我们采用实验室模拟环境老化的方法,对抽油杆用CF/VE拉挤复合材料的环境老化行为进行了系列研究^[2~5],为该复合材料的耐用性评价及环境老化机理分析提供了有用的基础数据。本文采用动态力学热分析(DMTA)方法,研究了实验室模拟环境介质(65℃蒸馏水、3%NaCl水溶液、5%H₂SO₄水溶液和10%NaOH水溶液)下,CF/VE拉挤复合材料动态力学损耗及玻璃化温度的变化。

1 实验部分

1.1 实验原料及复合材料的制备

CF/VE拉挤复合材料:制备工艺流程如文献[2]所示,基体选用美国亚什兰公司生产的乙烯基酯树脂(HETRON922,苯乙烯含量45%);引发剂:叔丁基过氧化苯甲酸酯,10 h半衰期温度为105℃,天津阿克苏诺贝尔过氧化物公司生产;增强体:日本东邦公司生产的CF-T300 12K碳纤维,拉伸强度大于3.5 GPa,在复合材料中的体积分数为60%。

1.2 动态力学热分析(DMTA)

将CF/VE拉挤复合材料试样浸于不同介质中,间隔一定时间取样,用美国流变公司生产的DMTA V型动态力学热分析仪,采用三点弯曲加载模式测定各试样(尺寸约为50 mm×6 mm×2 mm)的力学损耗温度谱,频率1 Hz,升温速率为5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 不同介质浸泡后CF/VE拉挤复合材料动态力学损耗的变化

Fig. 1~Fig. 4分别为65℃蒸馏水、3%Na-

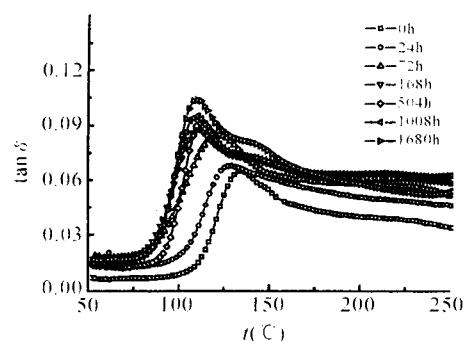
收稿日期:2006-03-07;修订日期:2007-06-29

基金项目:国家863计划资助项目(2004AA33G140),中石化科技发展项目(P03066)

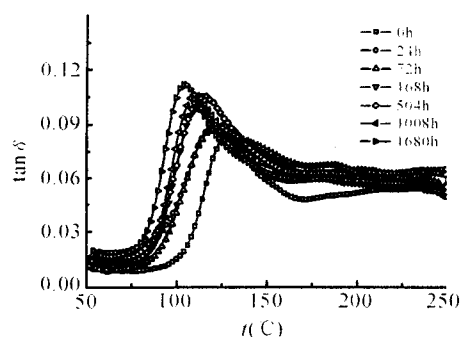
联系人:于运花,主要从事碳纤维复合材料的研究,E-mail:yuyh@mail.buct.edu.cn

Cl 水溶液、5% H_2SO_4 水溶液和10%NaOH 水溶液中浸泡不同时间后,CF/VE 拉挤复合材料动态力学损耗($\tan\delta$)的变化。从图中看出,复合材料的 $\tan\delta$ 均随浸泡时间的延长而逐渐增大。通常,介质中的水分进入树脂基体后产生塑化和溶胀,导致基体的 $\tan\delta$ 下降^[5],而复合材料的 $\tan\delta$ 升高,表明在碳纤维/树脂基体界面处的损耗增加。这是因为,碳纤维抗湿性强,在炭纤

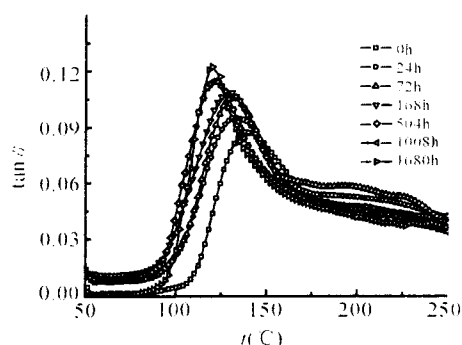
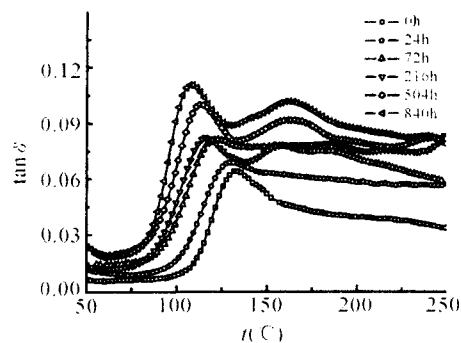
维和树脂基体之间存在湿膨胀的差异,导致炭纤维/树脂基体界面处产生内应力的缘故。如果内应力足够高,必然导致界面脱粘与开裂^[6]。比较不同介质中的 $\tan\delta$ 温度谱发现,相同浸泡时间和温度下,不同介质中的损耗增加幅度不同。其中,以10%NaOH 水溶液中复合材料试样的损耗增加幅度最大,其后依次是蒸馏水、3%NaCl 水溶液和5% H_2SO_4 水溶液中。



(a) Distilled water



(b) 3%NaCl aqueous solution

(c) 5% H_2SO_4 aqueous solution

(d) 10%NaOH aqueous solution

Fig. 1 $\tan\delta$ curves of pultruded CF/VE composites immersed in various media at 65 °C for different time

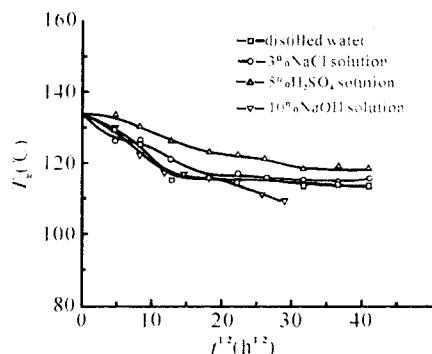


Fig. 2 T_g of pultruded CF/VE composites versus immersion time in different media at 65 °C

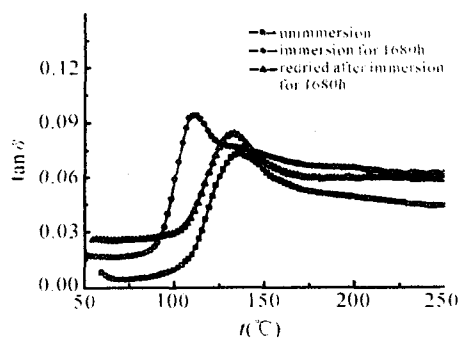
另外,与其它三种介质中不同的是,在10%NaOH 水溶液中复合材料的 $\tan\delta$ 峰明显变宽,当浸泡超过216 h 后,出现两个 T_g 峰。这是因为VE 基体中存在交联密度不同的两相结构,导致进入基体中的水分分布不均匀,当基体中的吸湿量足够多时,则会出现分峰现象^[5]。

2.2 不同介质浸泡后CF/VE 拉挤复合材料 T_g 的变化

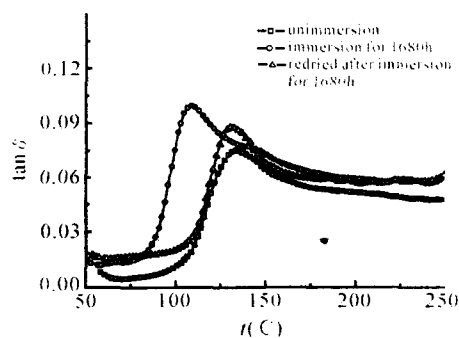
CF/VE 复合材料在65 °C 各介质中的 T_g (取 $\tan\delta$ 的峰值温度)随浸泡时间的变化如图2所示。浸泡初期,复合材料的 T_g 均随浸泡时间的延长而下降;浸泡后期,在蒸馏水、3%NaCl

水溶液和5% H_2SO_4 水溶液中复合材料的 T_g 分别趋于一稳定值,而在10%NaOH水溶液中,复合材料的 T_g 出现短暂的平稳后则继续下降。 T_g 下降是由于水的增塑作用,导致分子之间作用力减弱,使分子链的运动能力增强所致^[7]。不同介质中,因吸湿量不同导致复合材料的 T_g 下降幅度不同,其次序依次为:10%NaOH水溶液中

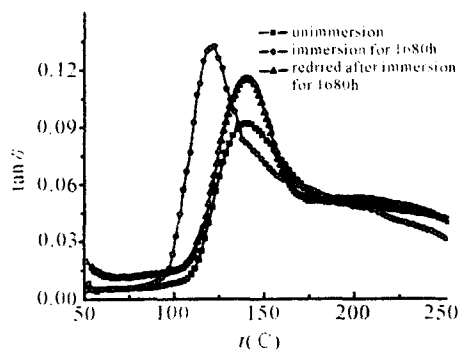
>蒸馏水中>3%NaCl水溶液中>5% H_2SO_4 水溶液中。随着吸湿量的增加,链间结合力的破坏程度增加, T_g 下降更明显。在10%NaOH水溶液中,树脂基体在碱的催化下会发生水解反应,破坏了树脂基体大分子链的结构^[8],从而导致吸湿量大幅度增加,表现为后期 T_g 继续下降。



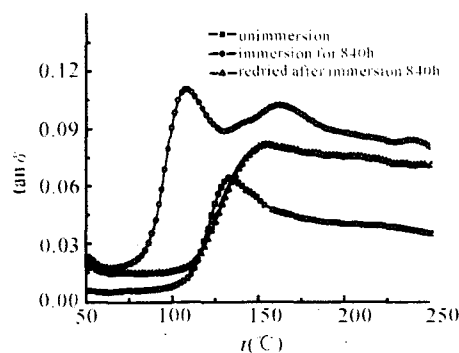
(a) Distilled water



(b) 3%NaCl aqueous solution



(c) 5% H_2SO_4 aqueous solution



(d) 10%NaOH aqueous solution

Fig. 3 Tan δ curves of pultruded CF/VE composites before and after immersion in various media at 65 $^{\circ}\text{C}$

2.3 重新干燥后CF/VE拉挤复合材料动态力学损耗

CF/VE拉挤复合材料在65 $^{\circ}\text{C}$ 不同介质下浸泡前后及重新干燥后的tan δ 曲线示于Fig. 3。在蒸馏水、3%NaCl和5% H_2SO_4 水溶液中,重新干燥后复合材料的 T_g 与未浸泡前的几乎完全一致,表明在这三种介质中,由水引起的塑化作用是完全可逆的,并且浸泡过程中树脂基体未发生水解反应。同样,在10%NaOH水溶液中(Fig. 3(d)),因干燥后塑化作用消失,tan δ 的分峰现象亦消失,复合材料恢复为一个 T_g ,但是由于乙烯基酯树脂中酯基在碱性环境下易发生水解反应,导致基体脆化,因此干燥后复合材料的

T_g 明显升高,且tan δ 峰明显变宽。

另外,重新干燥后复合材料的力学内耗小于浸泡后试样,而大于未浸泡试样,表明四种介质中均存在因湿膨胀不匹配而产生的界面脱粘与开裂等非可逆变化。

3 结论

(1)CF/VE拉挤复合材料在蒸馏水、3%NaCl、5% H_2SO_4 及10%NaOH水溶液中浸泡后力学损耗增加,重新干燥不能完全恢复,表明浸泡过程中存在不可逆的界面破坏。而且以10%NaOH水溶液中破坏最严重。

(2)浸泡初期CF/VE拉挤复合材料的 T_g 均

随浸泡时间的延长而下降,后期在蒸馏水、3% NaCl 水溶液和5% H_2SO_4 水溶液中分别趋于—稳定值,重新干燥后能完全恢复,表明浸泡过程中树脂基体未发生水解之类的化学反应,但在10%NaOH 水溶液中因水解产生的脆化作用导致 T_g 明显升高。

参考文献:

- [1] 杨小平 (YANG Xiao-ping), 李鹏 (LI Peng), 王成忠 (WANG Cheng-zhong), 等. 石油机械 (China Petroleum Machinery), 2003, 31(4): 35.
- [2] Yu Y H, Yang X P, Wang L L, *et al.* Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2006, 25(2): 149~160.
- [3] 于运花 (YU Yun-hua), 王莉莉 (WANG Li-li), 杨小平 (YANG Xiao-ping), 等. 北京化工大学学报 (Journal of Beijing University of Chemical Technology), 2005, 32(3): 53~58.
- [4] 王莉莉 (WANG Li-li), 于运花 (YU Yun-hua), 杨小平 (YANG Xiao-ping), 等. 复合材料学报 (Acta Materiae Compositae Sinica), 2004, 21(4): 131.
- [5] 周同悦 (ZHOU Tong-yue), 于运花 (YU Yun-hua), 陈伟明 (CHEN Wei-ming), 等. 高分子材料科学与工程 (Polymer Materials Science & Engineering), 2006, 22(5): 166~169.
- [6] Ernest G W. Polymer Matrix Composites: Moisture Effects and Dimensional Stability. In: Lee S M, Ed. International Encyclopedia of Composites (NY10010 Vol. 4). New York: VCH Publishers Inc., 1990.
- [7] Zhong Y, Zhou J R. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1999, 18(17): 1619.
- [8] Sonawal S P A, Spontak R J. Journal of Material Science, 1996, 31(18): 4757.

Effect of Environmental Ageing on Dynamic Mechanical Properties of Pultruded Carbon Fiber/Vinyl Ester Resin Composites

YU Yun-hua¹, ZHOU Tong-yue¹, WANG Li-li^{1,2}

YANG Xiao-ping¹, Liu Hong-liang³

- (1. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel
Polymer, Beijing University of Chemistry and Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing FRP Research & Design Institute, Beijing 102101, China;
3. China Academe of Environmental Science, Beijing 100012, China)

ABSTRACT: The changes in loss factor ($\tan\delta$) and the glass transition temperature (T_g) of pultruded carbon fiber/vinyl ester (CF/VE) resin composites were studied by dynamical mechanical thermal analysis (DMTA) during their immersion in distilled water, 3%NaCl aqueous solution, 5% H_2SO_4 aqueous solution and 10%NaOH aqueous solution at 65 °C. The results show that the loss factor of the composites in the four media increases at a various degree with immersion time, there being the largest degree of increase and a split in $\tan\delta$ in 10%NaOH aqueous solution. T_g of the composites decreases at a various degree in the four media at the early immersion stage, then tends to a constant except for decreasing with the farther prolongation of immersion time in 10%NaOH aqueous solution. When re-dried, T_g of the composites in distilled water, 3%NaCl and 5% H_2SO_4 aqueous solutions nearly recovers to the same as that before immersion, but is higher in 10%NaOH aqueous solution due to the hydrolysis.

Keywords: carbon fiber; composites; loss factor; ageing