

抽油杆用 CF/ VE 拉挤复合材料在酸性介质中的老化行为研究

于运花^{1*} 王莉莉^{1,2} 杨小平¹ 刘鸿亮³

(1. 北京化工大学碳纤维及复合材料研究所, 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: 文中研究了碳纤维/ 乙烯基酯树脂 (CF/ VE) 拉挤复合材料在 65 和 95 、质量分数为 5 % 的 H_2SO_4 水溶液中的吸湿特性、以及材料的动态力学性能和静态力学性能的变化。结果表明, 在 5 % H_2SO_4 水溶液中, 浸泡前期复合材料的吸湿与 Fick 扩散相似, 但后期吸湿率略有下降; 拉挤复合材料的力学损耗 ($\tan \delta$) 随浸泡时间的延长而增大, 且温度越高影响越大; 玻璃化转变温度 (T_g)、储能模量 (E) 以及弯曲强度和剪切强度随浸泡时间的延长而下降, 且温度越高, 下降幅度越大。

关键词: 碳纤维; 乙烯基酯树脂; 拉挤; 复合材料; 老化

中图分类号: TQ314. 262

引言

碳纤维/ 乙烯基酯树脂 (CF/ VE) 拉挤复合材料以其优异的力学性能和耐化学腐蚀性被广泛用于石油、化工、建筑等多个领域, 其中, 石油开采用的碳纤维复合材料连续抽油杆 (简称碳纤维抽油杆) 是其典型的应用之一^[1]。该复合材料作为抽油杆应用时, 既要承受抽油运行的交变载荷、地层压力和温度产生的热效应 (油井的深度每增加 100 m, 地层温度将提高 3) , 又长期处于大量地层水及含有酸、碱、盐的原油浸泡中, 从抽油杆的适应性考虑, 模拟不同介质和温度下的老化行为, 研究材料在各种环境介质下的性能变化规律, 对评价该种复合材料的长期耐用性非常关键。CF/ VE 复合材料在纯蒸馏水和盐溶液中的湿热老化行为已有文献报道^[2-3]。本文就油田抽油杆用 CF/ VE 拉挤复合材料在 65 和 95

质量分数为 5 % 的 H_2SO_4 水溶液中的老化行为进行了研究, 考察了材料的吸湿特性、静态及动态力学性能的变化, 为该种复合材料长期耐用性评价提供基础数据。

1 实验部分

1.1 实验原料及复合材料制备

按照文献 [2] 所示的工艺流程制备 CF/ VE 拉挤复合材料。基体选用美国亚什兰公司生产的乙烯基酯树脂 (HETRON922, 苯乙烯质量分数 45 %); 引发剂为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; 增强体为日本东邦公司生产的 CF-12 K 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 %。复合材料的基本性能为: 弯曲强度 (1588 ± 50) MPa; 弯曲模量 (128.5 ± 2) GPa; 层间剪切强度 (63.2 ± 2) MPa; 玻璃化转变温度 (135.8 ± 0.5) 。

1.2 性能测试

1.2.1 吸湿率的测定 将试样真空干燥至质量恒定, 称量记为 m_i 。然后将其置于恒温 65 和 95 、质量分数 5 % H_2SO_4 水溶液中, 间隔一定时间取出试样, 用蒸馏水冲洗, 并吸干表面水分, 称量记为 m_t 。每次称取 3 个试样的平均值。材料在时间 t 内的吸湿率 (M_t) 用公式 (1) 计算

$$M_t = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \% \quad (1)$$

1.2.2 静态力学性能测试 复合材料的层间剪切强度和弯曲性能分别按照 ASTM D2344-84 和 ASTM D-790-00, 在 INSTRON-1121 型万能材料试验机上测得。加载速度分别为 2 mm/min 和 5 mm/

收稿日期: 2004-09-09

基金项目: 国家 863 项目资助 (2004AA33G140); 中石化 2003 年度重点项目 (P03066)

第一作者: 女, 1969 年生, 副教授

*通讯联系人

E-mail: yuyh@mail.buct.edu.cn

min, 试验数据取 10 个试样的平均值。

1.2.3 动态力学热分析(DMTA) 用美国流变公司生产的 DMTA 型动态力学热分析仪,采用三点弯曲加载模式测定不同浸泡时间试样的力学性能温度谱,样条尺寸:50 mm ×6 mm ×2 mm,频率 1 Hz,升温速率为 5 /min。

2 结果与讨论

2.1 CF/VE 拉挤复合材料在酸性介质中的吸湿特性

图 1 给出了 65 和 95 下 CF/VE 拉挤复合

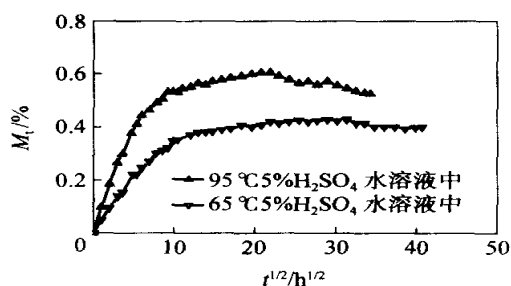


图 1 CF/VE 拉挤复合材料的吸湿曲线

Fig. 1 Moisture absorption curves of pultruded CF/VE composite

材料试样在 5 % H₂SO₄ 中的吸湿曲线。从图 1 中可以看出,在 5 % H₂SO₄ 水溶液中,浸泡初期复合材料的吸湿快速增加,且与 $t^{1/2}$ 基本呈线性,与 Fick 扩散相似;但后期吸湿率略有下降。这可能是由于复合材料中的易溶小分子或降解产物的渗出所致。该实验结果与作者以前文献报道的在蒸馏水和 3 % NaCl 水溶液的吸湿特性稍有不同^[2-3]。在蒸馏水和 3 % NaCl 水溶液中,浸泡初期复合材料的吸湿率均快速增加,且与 $t^{1/2}$ 呈线性,随后减缓并逐渐偏离线性,并最终趋于吸湿平衡,符合聚合物基复合材料的一般吸湿特性,是典型的 Fick 扩散行为。

此外,从图 1 可看出,复合材料在 95 下的吸湿速度和吸湿率比 65 下明显增加。其原因可解释如下,如果不考虑水分子与聚合物基体之间的化学作用(如水解等),水在复合材料中的扩散可看成一个热活化过程,即水分子在基体交联网络的空穴中不断跃迁而形成扩散运动。这样,就可以用 Arrhenius 方程来描述扩散系数 D 与温度之间的关系,即

$$D = D_0 \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

式中, E_a 为水分子扩散活化能, E_a 与 D_0 均为常

数。由式 2 可以看出,当温度升高时,由于水分子能量增大,从而更加容易克服位垒进行跃迁,表现为 D 增大,复合材料的吸湿速度增加。

复合材料的平衡吸湿率主要取决于树脂基体与水之间的相互作用。对同一种复合材料来说,水分子在浓度梯度的驱动下向树脂基体内扩散的速率还与树脂基体的链段运动能力有关。温度越低,链段的松弛运动越慢,从而材料内吸湿率达到平衡值的时间越长。另外,高湿度,再加上热因素的影响,水分子可使复合材料产生裂纹等,在材料内部造成空隙。材料的这些部位有可能让水分子聚集。故温度越高,复合材料的平衡吸湿率越大。

2.2 CF/VE 拉挤复合材料在酸性介质中的动态力学性能

2.2.1 不同浸泡时间下复合材料的内耗温度谱

图 2(a) 和 (b) 分别为 65 和 95、5 % H₂SO₄ 水溶

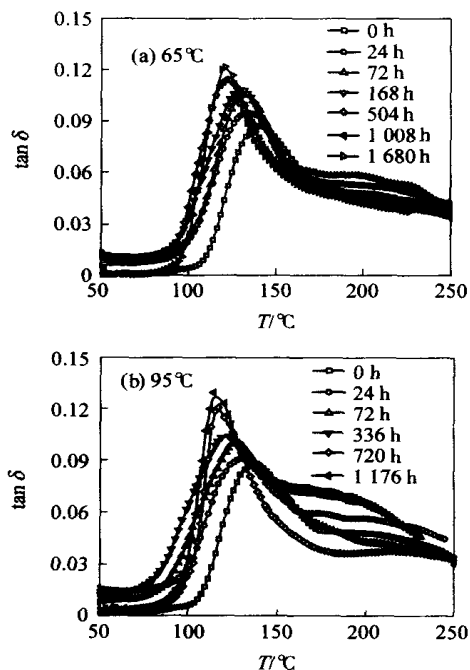


图 2 CF/VE 拉挤复合材料的 tan 温度谱

Fig. 2 Tan thermographs of pultruded CF/VE composite

液中浸泡不同时间的 tan 温度谱。从图中可以看出,复合材料的损耗均随浸泡时间的延长而提高。这是因为复合材料中吸入的水分对树脂基体产生了塑化和溶胀作用。由于碳纤维不吸湿,与吸湿的树脂之间存在湿膨胀的差别,从而在纤维/树脂基体界面上产生内应力,如果内应力足够高,则必然导致界面脱粘与开裂^[4-5]。由此脱粘的纤维和基体之间的摩擦导致材料损耗的提高。

如前所述,升高温度使得复合材料的吸湿速度和吸湿率有所提高,同样也影响其动态力学性能的变化。复合材料的 $\tan \delta$ 随浸泡时间的延长而提高,但不同温度下提高幅度不同,95 ℃ 时提高的幅度要大于 65 ℃ 时(见表 1)。这是因为温度的升高加快了水的吸收,提高了复合材料的吸湿率,导致纤维与树脂基体湿膨胀间的不匹配愈加明显,进而提高了对界面的破坏程度,使损耗增大。

表 1 5 % H_2SO_4 水溶液浸泡后 CF/VE 拉挤复合材料的 $\tan \delta$ 变化

Table 1 Variation in $\tan \delta$ of pultruded CF/VE composite in 5 % H_2SO_4

浸泡时间/h	$\tan \delta$ 变化值	
	95	65
24	+0.003	+0.002
72	+0.012	+0.010
504	+0.025	+0.018
1 176	+0.041	
1 680		+0.025

2.2.2 不同温度下复合材料 T_g 与浸泡时间的关系 图 3 是 65 和 95 ℃、5 % H_2SO_4 水溶液中复合材料的 T_g 随浸泡时间的变化曲线。从图 3 中可以看出,95 ℃ 时复合材料的 T_g 下降幅度较大。这是因为升高温度,增大了复合材料的吸湿率,导致分子链间结合力的破坏程度增加,因此 T_g 下降明显。

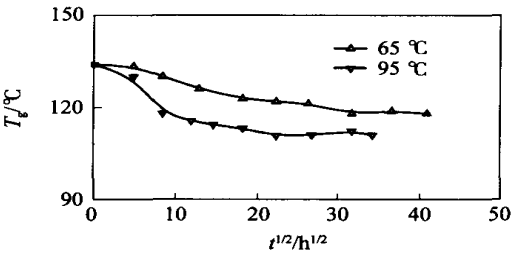


图 3 CF/VE 拉挤复合材料的 T_g 与浸泡时间的关系

Fig. 3 T_g of pultruded CF/VE composite versus immersion time

2.2.3 不同温度下复合材料储能模量 (E') 与浸泡时间的关系 图 4 为 65 和 95 ℃、5 % H_2SO_4 水溶液中 CF/VE 拉挤复合材料的储能模量 (E') 与温度的关系。从图 4 中可以看出,复合材料的储能模量随浸泡时间的延长而下降。复合材料吸水后,基体的溶胀与塑化、水分对树脂基体大分子链间的范德华力和氢键的破坏以及界面的脱粘等均会导致材料

在较小应力下产生较大的应变,因此其储能模量下降。在 65 和 95 ℃、5 % H_2SO_4 水溶液中储能模量的下降与 T_g 的降低相对应。

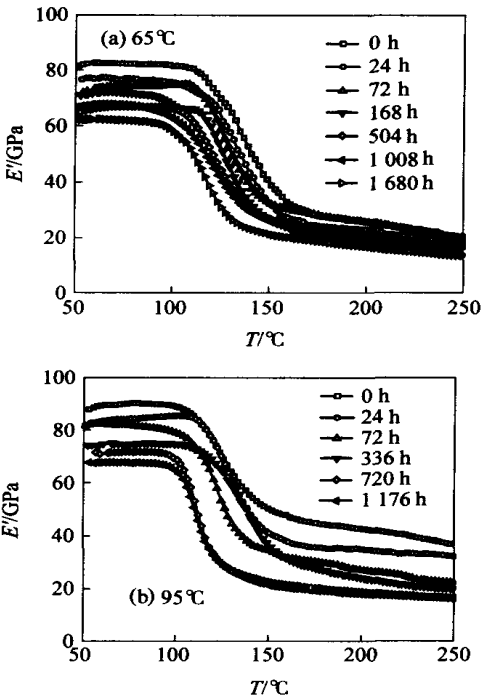


图 4 CF/VE 拉挤复合材料的储能模量与温度的关系

Fig. 4 Storage modulus thermographs of pultruded CF/VE composite

2.3 CF/VE 拉挤复合材料在酸性介质中的静态力学性能

通常说来,温度具有加速老化的作用,环境温度越高,复合材料力学性能的下降速度越快、幅度越大。图 5 为 65 和 95 ℃、5 % H_2SO_4 水溶液中,CF/VE 拉挤复合材料的层间剪切强度和弯曲强度的保留率与浸泡时间的关系曲线。从图 5 中可以看出,

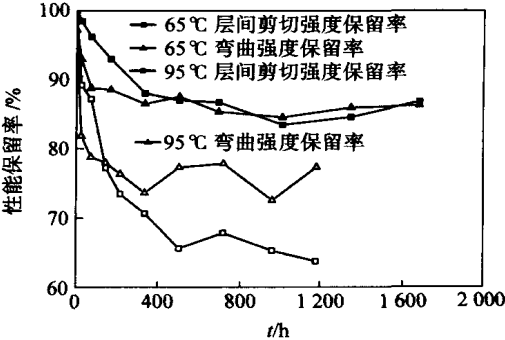


图 5 CF/VE 拉挤复合材料的性能保留率与浸泡时间的关系

Fig. 5 Property retention of pultruded CF/VE composite versus immersion time

在 65 和 95 的 H_2SO_4 水溶液中,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度下降趋势基本相同,只是在高温下性能下降的速度和幅度增大了。这是因为温度的升高加快了水在复合材料中的扩散速度,复合材料的吸湿率增大,从而加速了水分对复合材料的破坏。在 95 浸泡 1176 h 后,弯曲强度和层间剪切强度的最终保留率分别为 74 %和 66 %;在 65 浸泡 1680 h 后弯曲强度和层间剪切强度的最终保留率分别为 87 %和 85 %。

3 结论

(1) 抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在 65 和 95、5 % H_2SO_4 水溶液中,浸泡初期吸湿快速增加,且与 $t^{1/2}$ 基本呈线性,与 Fick 扩散相似,但后期吸湿率略有下降。

(2) 在 5 % H_2SO_4 水溶液中,随着浸泡时间的延长,CF/VE 拉挤复合材料的力学损耗增加,储能模量和 T_g 下降;温度升高,影响幅度增大。

(3) 在 5 % H_2SO_4 水溶液中,复合材料的层间

剪切强度和弯曲强度随着浸泡时间的延长降低,温度具有加速老化的作用,环境温度越高,两种强度下降速度越快、幅度越大。

参 考 文 献

- [1] 杨小平,李鹏,王成忠,等. 乙烯基酯树脂基碳纤维连续抽油杆的研制[J]. 石油机械,2003,31(4):35-38
- [2] 王莉莉,于运花,杨小平,等. 抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在盐溶液中的老化机理[J]. 北京化工大学学报,2004,31(2):31-35
- [3] 王莉莉,杨小平,于运花,等. 湿热环境对抽油杆 CF/VE 拉挤复合材料的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(3):131-136
- [4] Ori Ishai. Environmental effects of deformation, strength and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. I Survey[J]. Polymer Engineering and Science, 1975,15(1):486-490
- [5] Rita Roy, Sarkar B K, Bose N R. Effects of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced vinyl ester resin composites[J]. Bulletin of Material Science, 2001,24(1):87-94

Aging behavior of pultruded carbon fiber/ vinyl ester resin composite used for sucker rods in acid solution

YU Yun-hua¹ WANG Li-li^{1,2} YANG Xiao-ping¹ LIU Hong-liang³

(1. Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing FRP Research & Design Institute, Beijing 102101;

3. Chinese Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: The moisture absorption characteristics and the changes in the static and dynamic mechanical properties of the pultruded unidirectional carbon fiber/ vinyl ester resin (CF/VE) composite, which is used for making sucker rods for oil fields, were studied during the immersion of it in a 5 % H_2SO_4 aqueous solution at 65 and 95 . The results showed that at the early immersion stage in the solution, the moisture absorption behavior of the composite was similar to the Fick's second law, that is, the moisture content of the composite increased rapidly at the early immersion and was linear with $t^{1/2}$, but the moisture content decreased a little at the late stage. The storage modulus (E) of the pultruded CF/VE composite decreased with the immersion time, while the loss factor ($\tan \delta$) increased. Furthermore, the higher the temperature was the more serious the effects were. The decreases in the glass transition temperature (T_g), flexural strength and the interlaminar shear strength of the composite were relative to the increase in the moisture content.

Key words: carbon fiber; vinyl ester resin; pultrude; composite; aging

(责任编辑 朱晓群)