

碳纤维/环氧树脂复合材料的热氧老化机理

张艳萍 熊金平* 左禹

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:以碳纤维/环氧树脂复合材料为研究对象,分别采用失重法、静态与动态(DMTA)力学性能测试和IR分析,研究了其热氧老化规律与机理。结果表明:在热氧老化条件下,碳纤维/环氧树脂复合材料的失重率与时间之间的关系服从指数规律;其弯曲强度保留率在25℃热氧老化条件下与老化时间无关,而在100和150℃条件下则随时间呈指数规律衰减,并且温度越高,其弯曲强度保留率下降越快;DMTA与IR分析结果一致,25和100℃的条件下,碳纤维/环氧树脂复合材料的老化形式为物理老化,而在150℃的条件下,则既有物理老化,又有化学老化。

关键词:碳纤维;环氧树脂;复合材料;热氧老化

中图分类号: TQ050.4

碳纤维/环氧树脂复合材料比强度和比模量高,抗疲劳性好,耐高温性能优异,有优良的耐破损安全性,因而广泛应用于生产生活中。但其在实际生活中由于受到热、湿、盐雾、紫外光与风沙等外界环境的影响,使其发生老化。

已有许多文献对复合材料的老化问题进行了研究,如老化阶段复合材料的吸湿规律^[1-3],疲劳裂纹在材料中的形成与发展机制^[4],测量弯曲模量及其他性能参数^[5],但复合材料在热氧老化作用下的机理还研究甚少。为此,本文以碳纤维/环氧树脂复合材料为研究对象,通过测量其在热氧老化条件下的静态与动态力学性能,采用IR分析了复合材料老化前后的分子结构,并利用SEM观察其老化前后的微观形貌,在此基础上又进一步对其热氧老化机制进行了研究。这对于正确选用现有的复合材料以及开发新的复合材料都具有理论意义和实际指导作用。

1 实验部分

1.1 原料

WSR6101环氧树脂E-44,蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂;低分子量聚酰胺651#,天津市延安化工厂;12K碳纤维,拉伸强度3.5GPa,

日本东邦公司。

1.2 复合材料的制备

将WSR6101环氧树脂E-44和低分子量聚酰胺651#以2:1的质量比混合均匀后,涂在碳纤维上,并将其置于模具内加工成型,紧接着在45℃的条件下固化4h,随后从模具内取出样品并在120#砂纸上打磨表面,即成为研究用样品并备用。

1.3 分析与测试

1.3.1 失重率 用电子分析天平称取试样在老化前后的重量,按下式计算老化失重率:

$$\text{失重率} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 和 m_t 分别为试样的初始质量与老化 t h后的质量。

1.3.2 静态力学性能 静态力学性能测试按照GB 3356—1999方法在INSTRON-1185型万能材料试验机上进行,测试其弯曲强度,加载速度为2mm/min,实验数据取10个试样的平均值。

1.3.3 动态力学性能 动态力学性能分析(DMTA)采用美国流变公司生产的DMTA V型动态热分析仪完成,测试中采用3点弯曲加载模式测定热老化的力学性能温度谱,样条尺寸50mm×6mm×2mm,频率1Hz,升温速率为5℃/min。取损耗模量曲线峰值所对应的温度为玻璃化温度(T_g)。

1.3.4 红外测试 采用KBr压片法,将复合材料磨成粉末与KBr(按1:50质量比)混匀并压片,然后用美国Nicolet 170X型傅里叶变换红外光谱仪进行检测分析。分辨率 4cm^{-1} ,扫40次,频谱范围400~4000 cm^{-1} 。

收稿日期: 2007-03-06

基金项目: 国家“十五”重大项目(50499334); 国家科技基础条件平台建设项目(2005DKA10400)

第一作者: 女, 1982年生, 硕士生

*通讯联系人

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

2 结果与讨论

2.1 复合材料的老化失重

图 1 为复合材料分别在 25、100 和 150 条件下热氧老化的失重速率。从图 1 可以看出,复合材料的失重速率随老化时间的延长而指数衰减变化,在老化初期,大约为 0~120 h 内,复合材料的相对失重速率几乎是直线规律下降,温度越高,下降速度越快。在 25 和 100 时,失重率下降的速度分别为 -0.0013%/h、-0.00158%/h,而 150 则达到 -0.00169%/h 之多。但是当老化进入中后期时,复合材料的失重速率几乎不再下降,而是趋于稳定。即在温度为 25、100 和 150 时,最高失重率分别为 0.35%、0.43% 和 0.50%。老化初期的失重很可能是由试样中的初始吸湿量挥发而造成的,因为碳纤维环氧树脂复合材料成型后,在老化前都有一定程度的初始吸湿量;水份挥发越快,失重速度就很大,表现为几乎是直线下降;然而随着老化时间的延长,能挥发的水份逐渐减少直至挥发殆尽,无水分挥发时,材料的失重将会停止^[6]。150 条件下的失重速率和失重量比 25 和 100 下高的原因可能是试样中除有低分子物的挥发外,还发生分解产生低分子分解产物并挥发所造成的。

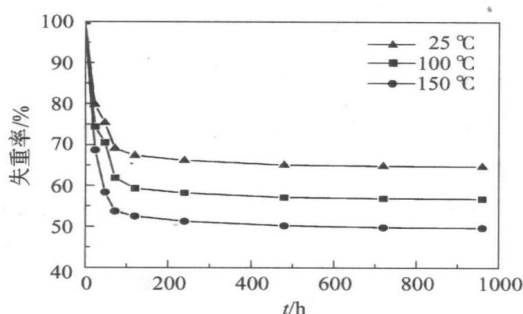


图 1 不同温度下碳纤维/环氧树脂复合材料的失重率变化曲线

Fig. 1 Weight loss ratio of the carbon fiber/epoxy composite at different temperatures

2.2 复合材料的静态力学性能

图 2 为复合材料在不同的老化温度下的弯曲强度保留曲线。由图 2 可以看出,在 100 和 150 热氧老化条件下老化 48 h 后弯曲强度均达到最高值,分别为 105.86% 和 112.69%。当老化超过 48 h 后,试样的弯曲强度除 25 下基本保持不变外,100 和 150 下则逐渐下降。当老化进行到大约 480 h 后,

碳纤维/环氧树脂复合材料的弯曲强度再次提高。此后,随着老化时间进一步的延长,复合材料的弯曲强度迅速下降,100、150 下呈线性规律下降,而 25 是大约 98% 左右波动。100 和 150 时,复合材料的弯曲强度有一定程度的下降。然而随着老化时间的延长,弯曲强度应该逐渐降低,但是大约 480 h 时,碳纤维/环氧树脂复合材料的弯曲强度却再次提高,这可能是因为材料发生二次固化效应,碳纤维/环氧树脂复合材料得到彻底固化,温度对材料的破坏作用开始表现出来。由于 25 低于固化温度(45),因而没有发生后固化效应,因而弯曲强度几乎不变。

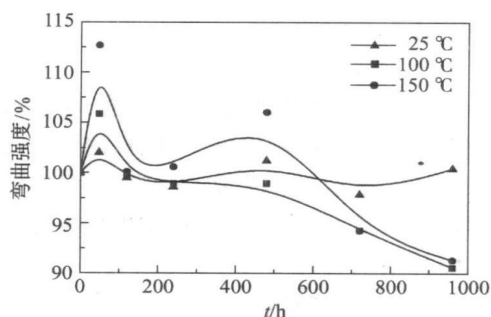


图 2 不同温度下碳纤维/环氧树脂复合材料弯曲强度保留率与时间的关系

Fig. 2 Variation of bending strength ratio of the carbon fiber/epoxy composite with time at different temperatures

2.3 不同温度下复合材料的 $\tan \delta$ 温度谱

当应力与应变有相位差时,每一次循环变化过程中都要消耗功,称为力学损耗或内耗。相位差又称为力学损耗角,人们常用其正切 $\tan \delta$ 来表示内耗的大小。图 3 为不同温度(25、100 和 150)下老化 960 h 后的 $\tan \delta$ 温度谱。

从图 3 可以看出,老化温度越低, $\tan \delta$ 温度谱越高越尖锐。当老化温度达到 150 时, $\tan \delta$ 温度谱的谱峰不但变宽,而且还出现两个峰。由于 $\tan \delta$ 为力学损耗角的正切,峰值越高,损耗越大。可知,室温下复合材料的损耗最大;但在 100 的条件下,由于后固化作用使材料内部结构更为规整,分子之间结合更为致密,使损耗反而比空白试样的低;而由于 150 出现两个峰,可以确定碳纤维/环氧树脂复合材料发生了热分解,有新物质生成。

2.4 老化温度对复合材料 T_g 的影响

图 4 示出了不同温度下(25、100 和 150)老化 960 h 后的 T_g 值,试验中取 $\tan \delta$ 的峰值温度为复合

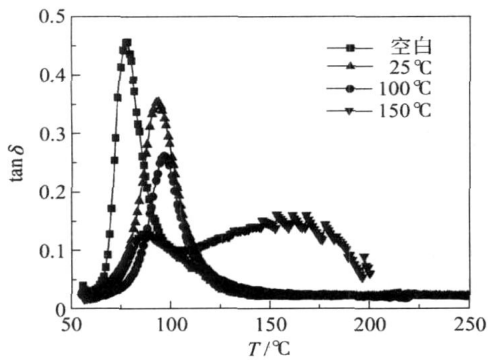


图 3 不同温度下碳纤维/环氧树脂复合材料的 tan δ 温度谱
Fig. 3 Value of tan δ of the carbon fiber/ epoxy composite at different temperatures

材料的玻璃化转变温度 (T_g)^[7]。从图 4 可以看出, 空白试样、25、100 和 150 °C 条件下的 T_g 分别为 73.62、87.72、96.65 和 84.07 °C,即在 100 °C 的条件下复合材料的玻璃化温度最高,而 25 和 150 °C 下次之,最低的为空白试样。

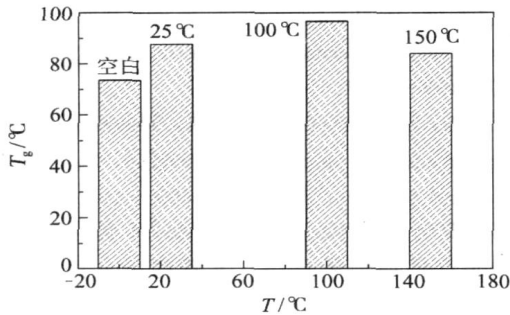


图 4 不同温度下碳纤维/环氧树脂复合材料的 T_g 直方图
Fig. 4 Value of T_g of the carbon fiber/ epoxy composite at different temperatures

出现这种现象的原因可能是因为在碳纤维/环氧树脂复合材料的老化过程中,如果忽略残余低分子量物质的挥发和脱湿,则后固化和物理老化能使 T_g 升高^[8]。在 100 °C 的条件下老化时,物理老化和后固化是引起材料 T_g 升高的主要原因;而在 150 °C 的条件下老化时,物理老化与后固化速率明显提高,但是当老化时间较长时,除了物理老化外,还发生了化学老化,分子的化学链的断裂及由此造成的交联密度的下降开始表现出来,因而 T_g 下降^[8]。

2.5 不同温度下的碳纤维/环氧树脂复合材料储能模量 E' 和损耗模量 E''

由于环氧树脂是黏弹性材料,同时具有黏性流体和弹性固体的某些性能,当形变发生时,一部分能量以位能的形式贮存,另一部分以热的形式耗散。

因此,碳纤维/环氧树脂复合材料的内耗相当大的部分归结于界面的不完善和基体树脂的能量耗散^[9]。

动态储能模量 E' 是应变落后于应力一定的相位角时,应力与应变的比值^[9]。损耗模量 E'' 用来表示当材料形变转化成热时的能量损耗。图 5 所示为不同温度条件下老化 960 h 后复合材料储能模量 E' 和损耗模量 E'' 与温度的关系曲线。

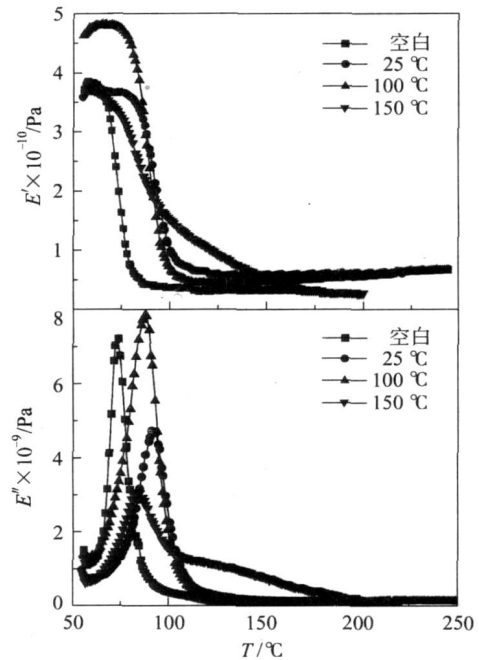


图 5 不同温度老化后的碳纤维环氧树脂复合材料的 E' 和 E''

Fig. 5 Values of E' and E'' of the carbon fiber/ epoxy composite after aging at different temperatures

从图 5 可以看出,25 °C 老化 960 h 后试样的 E' 低于 100 °C 老化 960 h 后试样的 E' 值,100 °C 老化 960 h 后试样的 E' 值随温度的变化规律与 25 °C 老化试样的 E' 变化一致,而与 150 °C 老化 960 h 后试样的 E' 变化规律相差很大。前两者的变化规律呈“之”字形,而后的变化规律为直线。如图 5 所示,与 E'' 变化规律类似,在 3 种温度老化后的试样的 E'' 值变化也有相同的规律和趋势。

在 100 °C 的温度下老化时,物理老化和后固化是引起材料室温模量变化的主要原因,而在 150 °C 的条件下,物理老化与后固化速率明显提高,因而模量大幅度增加。由于老化时间较长,分子间的网链可能发生断裂,造成交联密度下降,因而模量开始下降。物理老化的作用是始终存在的,但如果分子间的网链断裂中产生较多的低分子碎片,则由于后者

对树脂基体的塑化作用可能使材料的室温模量降低^[10]。从分子结构的角度来说,高聚物之所以具有抵抗外力破坏的能力,主要靠分子内的化学键合力和分子间的范德华力和氢键。热氧老化也会破坏分子间的范德华力和氢键,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^[6]。损耗模量的变化与储能模量的变化是基本一致的。

2.6 红外谱图分析

图 6 为不同温度(25、100 和 150)老化 960 h 后的复合材料红外谱图。对比图 6 中的谱图,发现仅仅只有 150 老化 960 h 后,在 IR 谱图上 1731 和 1717 cm^{-1} 处出现新峰,这两处峰是酯基的特征峰,表明复合材料发生了分解;而在 100 下老化 960 h 后,在 IR 谱图上没有出现新峰,其谱图与未老化试样谱图一致,说明材料没有发生分解。由此可以得出,在 150 条件下时,材料的老化形式既有物理老化,又有化学老化,而 25 或 100 条件下,则仅仅只有物理老化。结合 IR 和 DMTA,可以确定,碳纤维/环氧树脂复合材料在 25 和 100 条件下老化 960 h 只发生物理老化,而在 150 条件下则既发生物理老化,又发生化学老化。

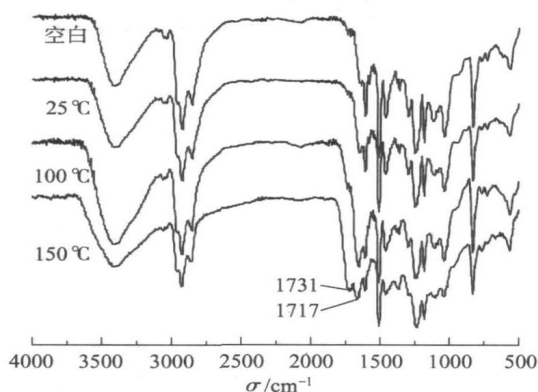


图 6 不同温度老化后碳纤维/环氧树脂复合材料的红外谱图

Fig. 6 IR spectra of the carbon fiber/ epoxy composite after aging at different temperatures

3 结论

(1) 不同温度下碳纤维/环氧树脂复合材料的失重率随老化时间的增加而指数增大,经过 960 h 热氧老化后复合材料最高失重率分别稳定在 25 的 0.35%、100 的 0.43% 和 150 的 0.50%; 并且

老化温度越高,碳纤维/环氧树脂复合材料的失重率越大。

(2) 在 100 和 150 的热氧老化条件下,碳纤维/环氧树脂复合材料弯曲强度保留率在老化前期增加并达到最大值,而在中后期时则是线性下降;而在 25 条件下老化时,老化时间对弯曲强度保留率几乎没有影响。在 25、100 和 150 热氧老化 960 h 后弯曲强度保留率分别为 100.45%、91.35% 和 90.61%。

(3) 动态力学性能和 T_g 测试、IR 分析和 SEM 观察表明:材料的热氧老化在 100 以下主要为物理老化,无新物质生成;而 150 时既有物理老化,又有化学老化,有部分分子结构破坏和新物质生成。

参考文献:

- [1] 过梅丽,肇研. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2002(4): 51 - 54.
- [2] ZHENG Q, MORGAN R J. Synergistic thermal moisture damage mechanisms of epoxy and their carbon fiber composites[J]. Journal of Composite Materials, 1993, 27(15): 1465 - 1478.
- [3] BUCH X, SHANAHAN M E R. Thermal and thermoxidative aging of an epoxy adhesive[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68: 403 - 411.
- [4] 朱波,蔡琦,刘建军,等. 碳纤维/环氧树脂复合材料疲劳裂纹扩展的研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 44 - 46.
- [5] FLANDRIN F, WIDMAIER J M, FLAT J J. Thermal ageing of polyurethane with hydrogenated polyisoprene soft segments[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57: 59 - 67.
- [6] 王莉莉. 碳纤维/乙烯基树脂拉挤复合材料的环境老化行为研究[D]. 北京:北京化工大学, 2004.
- [7] 王莉莉. 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.
- [8] 李晓骏,许凤和,陈新文. 先进聚合物基复合材料的热氧老化研究[J]. 材料工程, 1999, 12: 19 - 22.
- [9] 穆腊亚马 T. 聚合物材料的动态力学分析[M]. 北京:轻工业出版社, 1988: 175 - 179.
- [10] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究——热氧老化[J]. 航空学报, 2000, 21: 61 - 65.

(下转第 539 页)

- [2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] SUGIMOTO M, MORIMOTO M, SASHIWA H, et al. Preparation and characterization of water-soluble chitin and chitosan derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 36: 49 - 59.
- [4] JEONGB, BAE Y H, KIM S M. Thermoreversible gelation of PEG-PLGA-PEG triblock copolymer aqueous solutions[J]. Macromolecules, 1999, 32(21): 7064 - 7069.
- [5] 罗华丽, 鲁在君. 壳聚糖作为药物载体的缓释机理的研究进展[J]. 天中学刊, 2006, 21(2): 38 - 40.

Preparation and characterization of a new injectable thermosensitive hydrogel for sustained drug release

ZHANG YongWang ZHAO Hui Ying ZHANG Na

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: An injectable thermosensitive hydrogel (PEG-g-CS), based on chemically modified chitosan, has been prepared by grafting different amounts of PEG onto chitosan. The sol-to-gel transition of the PEG-g-CS hydrogel was shown to occur at about body temperature ($\sim 37^\circ\text{C}$) which indicates it has optimum thermosensitivity for use as a drug carrier. Increasing the grafting ratio results in a reduction in the phase transition temperature. A higher concentration of mPEG-g-CS leads to a lower phase transition temperature and a shorter response time of the thermosensitive gel. In vitro drug release from the gel was studied using ibuprofen as a model drug. The results indicated that the injectable gel is a promising carrier for sustained drug delivery.

Key words: injectable hydrogel; controlled release; thermoreversible gels; chitosan

(上接第 526 页)

Thermo-oxidative aging mechanisms of carbon fiber/epoxy resin compound materials

ZHANG YanPing XIONG JinPing ZUO Yu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Thermo-oxidative aging mechanisms of carbon fiber/epoxy resin compound materials have been studied by measurement of weight losses and static and dynamic mechanical properties as well as IR spectroscopy and SEM. The results showed that the weight loss increased exponentially and the residual bending strength of the composite decreased rapidly with increasing aging time at 100 and 150 $^\circ\text{C}$, with the effects being more marked at the higher temperature. There was no change in the composite at 25 $^\circ\text{C}$. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and IR measurements showed that the thermo-oxidative aging of the composite was controlled by physical aging at 25 $^\circ\text{C}$ and 100 $^\circ\text{C}$, but by both physical aging and chemical aging at 150 $^\circ\text{C}$.

Key words: carbon fiber; epoxy resin; composite; thermo-oxidative aging