

文章编号: 1001- 2486(2010) 02- 0040- 06

温度和压力对玻璃纤维增强环氧树脂复合材料吸湿特性的影响*

王春齐, 江大志, 曾竟成, 袁志庆, 肖加余
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用称量法研究了温度、压力对浸泡在水中的 GF/E- 51 试件吸湿性的影响; 通过短梁剪切实验研究了温度、压力和浸泡时间对 GF/E- 51 剪切强度的影响, 使用体视显微镜观察了浸泡 60d 后 GF/E- 51 的截面形貌。结果表明: 温度对试件的吸湿影响较大, 与 30℃ 时相比, 50℃ 时的平衡吸湿量增了 145.0%, 扩散系数增加了 47.6%, 50% 吸湿量以前的平均吸湿速率增加了 3 倍, 温度升高, 加速了 GF/E- 51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变; 压力对复合材料吸湿及吸湿试样的剪切强度有明显的影 响: 压力升高, 抑制了树脂基体的溶胀, 延缓了 GF/E- 51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变, 减轻了溶胀对剪切强度影响, 浸泡 60d 后, 剪切强度保留率保持不变, 但 5atm/30℃ 水中试件剪切强度保留率比 1atm/30℃ 条件下高 3.97%、比 1atm/50℃ 条件下高 5.17%。

关键词: 吸湿; 压力; 温度; 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effects of Temperature and Pressure on Water Absorption of Glass Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites

WANG Chun-qi, JIANG Da-zhi, ZENG Jing-cheng, YUAN Zhi-qing, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Moisture measurement, shear strength testing and morphology observation of glass fiber reinforced epoxy resin composites (GF/E-51) specimen immersed in water were carried out in this paper. Experimental results show that the maximum moisture content of the specimen in water of 50℃ was increased by 145% than that in water of 30℃, while the diffusivity coefficient increased by 47.6% and the average water absorbing rate increased by 300%. Increasing temperature accelerated the transformation of water absorbing process from the Fick law based to the Non-Fick law based. Increasing pressure, however, decreased the process as the pressure restrains the swelling of the GF/E51 in water. Sixty days after the specimen was immersed in water, the shear strength of all specimen will reach the minimum values while the shear strength of the specimen in water of 5atm and 30℃ is 3.97% higher than that of the specimen at 1atm and 30℃, and 5.17% higher than that of the specimen at 1atm and 50℃, respectively.

Key words: water absorption; pressure; temperature; glass fiber reinforced epoxy resin composites

树脂基复合材料具有轻质高强、性能可设计、耐腐蚀等优异特性, 在国民经济、军队国防等各个领域获得广泛的应用。随着树脂基复合材料在码头、沿海护栏、海底输油管道、军舰、潜艇等上的广泛应用, 树脂基复合材料的吸湿及其吸湿对复合材料性能的影响逐渐成为研究的热点。目前, 研究湿热老化对树脂基复合材料吸湿特性影响的文献较多, 但大多采用加速老化的方法, 研究在高温下 (60℃ 以上), 温度对树脂基复合材料吸湿特性的影响^[1-3], 而在 60℃ 以下, 温度及压力对树脂基复合材料吸湿特性的影响的研究却鲜见报道。在实际应用中, 由于 0~ 1000m 海水的温度范围为 2℃~ 30℃, 且水下树脂基复合材料构件会承受一定的水压, 因此, 开展 60℃ 以下, 温度、压力对树脂基复合材料吸湿特性的影响的研究, 对树脂基复合材料在船舶工程等上的应用, 具有重要的理论和工程价值。本文采用模压法制备玻璃纤维增强 E- 51 环氧树脂基复合材料 (GF/E- 51) 层合板试件, 通过称量法、短梁剪切实验和体视显微镜, 分别研究了在中低温 (50℃ 以下)、模拟水压环境下, 温度和压力对浸泡 GF/E- 51 试件吸湿特性的影

* 收稿日期: 2009- 11- 24

基金项目: 国家部委基金资助项目 (2009k132)

作者简介: 王春齐 (1973-), 男, 讲师, 博士生。

响。

1 实验与测试

1.1 实验原材料与设备

实验原材料与设备见表 1。

表 1 实验原材料与设备
Tab. 1 Materials and apparatus

原材料与设备名称	型号	生产单位
玻璃纤维方格布	02、04	江西九江南崖玻璃纤维有限公司
环氧树脂	E- 51	岳阳石油化工总厂环氧树脂厂
电子天平	PL- 203	梅特勒- 托利多仪器(上海)有限公司
精密恒温槽	JWC- 32C	上海思而达科学仪器有限公司
万能试验机	WDW- 100	长春材料试验机厂
体视显微镜	NTB- 3A	宁波永新光学股份有限公司

1.2 试件的制备

采用 2 层 02 玻璃纤维方格布和 10 层 04 玻璃纤维方格布, 通过模压法(模压压力 5MPa、温度 60℃、固化时间 4h) 制备 360mm × 360mm × 4mm 的层合板, 按 50mm × 50mm × 4mm 的大小裁剪成试样备用。

1.3 测试方法

吸湿量、吸湿速率的测定: 首先将三组试样放入密闭容器, 在室温、真空条件下脱湿 72h 至恒重, 用电子天平称量, 并记录下干燥试样质量 M_0 , 将三组试样分别浸入 1atm/30℃, 5atm/30℃, 1atm/50℃ 的自来水中, 每隔一段时间取出试样, 用滤纸擦干, 在 20min 内称量试样并记录试样质量 M_t , 则吸湿量按式(1) 求出, 再根据吸湿量和吸湿时间, 吸湿速率可按式(2) 求出。

$$\text{吸湿量} = [(M_t - M_0) / M_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{吸湿速率} = \text{吸湿量} / \text{吸湿时间} \quad (2)$$

模拟深水浸泡: 采用直径为 250mm, 高为 500mm, 顶部装有进气、排气、压力表和活动窗口等装置的密闭容器, 用水充满容器的 3/4 体积, 把试件悬挂并完全浸泡在水中, 密闭容器, 接上气源, 充 5atm 气压, 保压直到取出试件称量测试, 即按悬挂- 浸泡- 密闭- 充压- 保压- 称量测试程序反复测量, 获得模拟深水水压下试件吸湿数据。

短梁剪切实验: 把浸泡一定时间的 50mm × 50mm × 4mm 试件从水中取出, 用滤纸擦干, 参考 ASTM D2344 标准, 裁成 5 个 6mm × 30mm × 4mm 短梁剪切试件, 用 WDW- 100 型万能试验机, 按跨距为 20mm, 加载速率为 2mm/s, 测定试件的短梁剪切强度。

2 结果与分析

2.1 温度对吸湿特性的影响

随着树脂基复合材料在潮湿环境中的应用, 自 20 世纪 80 年代以来, 许多学者对树脂基复合材料的吸湿机理进行了系统的研究: Carter 等^[4-5] 提出了 LMD (Langmuir-type model for diffusion) 扩散模型, Roy 等^[6] 提出了 DFVD (diffusion with time-varying model for diffusion) 扩散模型, Springer 等^[7-8] 提出 Fick 扩散模型, 由于 Fick 扩散模型的简洁与数学易处理性, 使 Fick 扩散模型成为研究树脂基复合材料的吸湿模型中应用最广泛的模型。本实验用试件表面积远大于试件厚度方向的侧面积且侧面采用 E- 51 树脂封边, 因此, 试件侧面吸湿可以忽略不计, 即试件吸湿满足一维扩散, 根据 Fick 第二扩散定律, 材料中的相对吸湿量 G 与吸湿时间 t 之间满足以下关系式^[9]:

$$G = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2j+1)^2 \pi^2 (\frac{Dt}{h^2})]}{(2j+1)^2} \quad (3)$$

式中, M_∞ 为饱和吸湿时试件的质量, M_t 为 t 时刻的试件的质量, M_0 为干燥试件的质量, h 为试件厚度, t 为吸湿时间, D 为扩散系数。

当时间较短时, (3) 式可为^[9]

$$G = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} \quad (4)$$

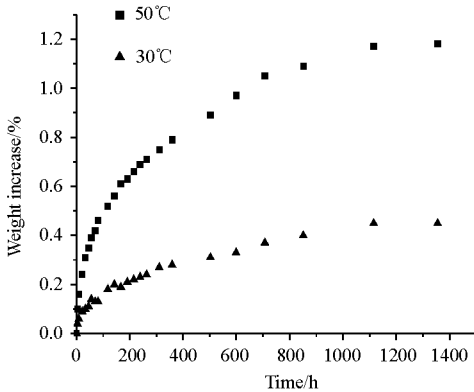
由式(4)知 G 与 \sqrt{t} 成正比, 因此, 可以通过比例系数求解扩散系数 D 。

图1为温度对树脂基复合材料吸湿特性的影响, 其中图1(a)为温度对实测吸湿量的影响; 对图1(a)中的数据按Fick扩散模型进行处理, 得图1(b), 即温度对相对吸湿量的影响。将图1(a)、(b)中的数据代入式(1)、(2)或(4)中, 计算出不同温度下的平衡吸湿量、平均吸湿速率(由于相对吸湿量50%以前的吸湿满足Fick扩散定律的线性较好, 故本实验采用前50%吸湿量的平均吸湿速率进行对比)、扩散系数, 见表2。

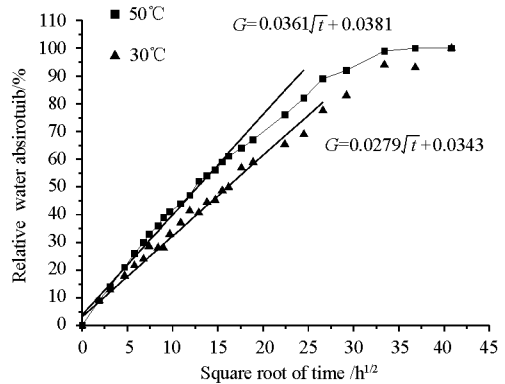
表2 不同温度下的平衡吸湿量、平均吸湿速率、扩散系数

Tab.2 Equilibrium moisture content, diffusion coefficient and moisture absorption rate of different temperature

温度(°C)	平衡吸湿量(%)	扩散系数($\times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1/2}$)	平均吸湿速率($\times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$)
30	0.48	2.66	9.13
50	1.18	4.29	36.5



(a) 吸湿量与时间



(b) 相对吸湿量与时间平方根

图1 吸湿量与吸湿时间、温度的关系

Fig.1 Relationship between water absorption and time or immersing temperature

由图1(a)和表2可知: GF/E-51 试件的吸湿量、吸湿速率与时间、温度有关, 在吸湿前期, GF/E-51 试件吸湿速率较快, 随浸泡时间的延长, 试件吸湿速率逐渐减慢, 最后, 吸湿速率为零, 试件吸湿达到平衡, 表观吸湿停止; 温度对试件的吸湿影响较大: 与 30°C 时相比, 50°C 时的平衡吸湿量增了 145%, 扩散系数增加了 47.6%, 前 50% 吸湿量的平均吸湿速率增加了 3 倍。这主要是: 一方面温度升高增加了水的活性, 从而增加水分在 GF/E-51 试件中的扩散速率, 另一方面, 温度升高增加了聚合物链段的活性, 加速加大了 GF/E-51 中聚合物基体溶胀吸湿能力。

根据图1(b), GF/E-51 试件在吸湿前期, 基本满足 Fick 第二扩散定律, 即相对吸湿量(G)与吸湿时间 t 的平方根(\sqrt{t})成正比, 而在吸湿后期, 吸湿逐渐表现为非 Fick 扩散。同时, 由满足 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转折点的相对吸湿量由 30°C 时的 80% 左右下降到 50°C 时的 60% 左右, 即温度升高, 加速了 GF/E-51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变。这主要是因为树脂基复合材料的吸湿过程由两个机理决定^[9]: 即水分的扩散和基体溶胀。当扩散速率大于聚合物链段的运动速率, 吸湿以水分扩散吸收为主, 满足 Fick 第二扩散定律; 而当扩散速率小于聚合物链段的运动速率时, 吸湿以聚合物链段松

弛、溶胀吸收为主, 不满足 Fick 第二扩散定律。在树脂基复合材料吸湿前期, 试件中水分的浓度梯度较大, 使得水分的扩散速率较快。而溶胀满足 Sigmoid 函数形式^[10], 即溶胀初期树脂溶胀吸湿较慢, 一段时间后溶胀速率快速增加, 这是因为在吸湿过程中, 复合材料外层首先吸湿溶胀, 而内部则未吸湿, 故不能同步溶胀, 从而使内部存在一个玻璃态核心, 这使得外层充分溶胀的树脂与玻璃态核心之间存在界面, 在复合材料试件吸湿初始阶段, 树脂基体溶胀过程中, 玻璃态核心抑制界面中的链段松弛, 使得链段松弛吸湿速率较低, 致使扩散速率大于聚合物链段松弛吸湿速率, 故呈 Fick 扩散吸收; 而在复合材料试件吸湿后期, 随着试件中水分的浓度梯度降低, 扩散速率下降, 但对溶胀来说, 当试件的玻璃态核心消失后, 树脂基体开始加速溶胀, 大量吸湿, 此消彼长, 导致聚合物链段松弛吸湿速率大于扩散吸湿速率, 故吸湿呈现非 Fick 扩散特征。同时, 由于温度升高, 加速加大了 GF/E-51 中聚合物基体溶胀吸湿能力, 从而加速了吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变。

2.2 压力对吸湿行为的影响

图 2 为压力对树脂基复合材料吸湿特性的影响, 其中图 2(a) 为不同压力下吸湿量与吸湿时间的关系曲线; 对图 2(a) 中的数据按 Fick 扩散模型进行处理, 得图 2(b)。

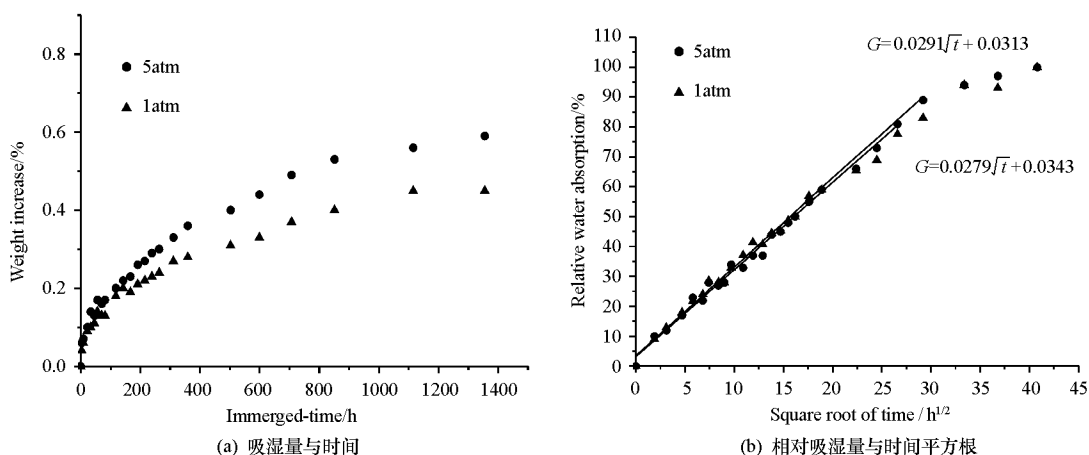


图 2 吸湿量与吸湿时间、压力的关系

Fig. 2 Relationship between water absorption and time of different immersing pressure

将图 2(a)、(b) 中的数据代入式 (1)、(2) 或 (4), 计算出不同压力下的平衡吸湿量、平均吸湿速率(前 50%)、扩散系数, 见表 3。

表 3 不同压力下平衡吸湿量、平均吸湿速率、扩散系数

Tab. 3 Equilibrium moisture content, diffusion coefficient and moisture absorption rate (50%) of different pressure

压力 (atm)	平衡吸湿量 (%)	扩散系数 ($\times 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{h}^{-1/2}$)	平均吸湿速率 ($\times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$)
1	0.48	2.44	9.13
5	0.60	2.66	11.44

由图 2(a) 和表 3 可知: GF/E-51 试件的吸湿量、吸湿速率与时间和压力有关, 随压力的升高, GF/E-51 试件的吸湿量、吸湿速率与扩散系数都升高。与 1atm 下相比, 5atm 条件下的平衡吸湿量增加了 25%, 扩散系数增加了 9%, 前 50% 吸湿量的平均吸湿速率增加了 24.8%。但与温度相比, 压力对吸湿量、吸湿速率与扩散系数的影响明显减弱, 同时, 由图 2(b), 从满足 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转折点的相对吸湿量由 1atm 下的 80% 左右上升到 5atm 下的 90% 左右, 即加压延缓了 GF/E-51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散转变。这主要是因为压力对 GF/E-51 试件吸湿的影响具有两面性, 一方面加压促进水分在试件中的扩散, 增大了试件吸湿量、吸湿速率; 另一方面, 加压抑制了树脂基体的溶胀, 从而减弱了溶胀吸湿的影响, 延缓了 GF/E-51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散转变。

2.3 吸湿对试件剪切强度的影响

将试件分别浸入 1atm/30℃, 5atm/30℃, 1atm/50℃ 的水中, 对干燥、浸泡 5d、浸泡 15d、浸泡 25d、浸泡

35d 以及浸泡 60d 的试件, 分别进行短梁剪切强度测试, 其测试结果见图 3。

根据图 3 可知: ①无论何种条件下, 浸泡初期, 试件的剪切强度下降都较快, 而后, 下降趋势减慢, 最后趋于平衡, 剪切强度基本保持不变。这与文献[11-12]报道的剪切强度变化趋势一致。②在三种条件下, 在浸泡初期, 就试件层间剪切强度下降速率而言, 浸泡在 1atm/50℃ 自来水中的下降最快, 5atm/30℃ 自来水中试件次之, 1atm/30℃ 自来水中试件下降速率最慢; 但在层间剪切强度保留率上, 浸泡在 5atm/30℃ 水中的试件最高, 分别比 1atm/30℃ 条件下的高 3.97%、比 1atm/50℃ 条件下的高 5.17%。这主要是外压限制了试件吸湿后的溶胀, 减少了试件中因溶胀而产生的内应力, 从而减轻了溶胀对剪切强度的影响。

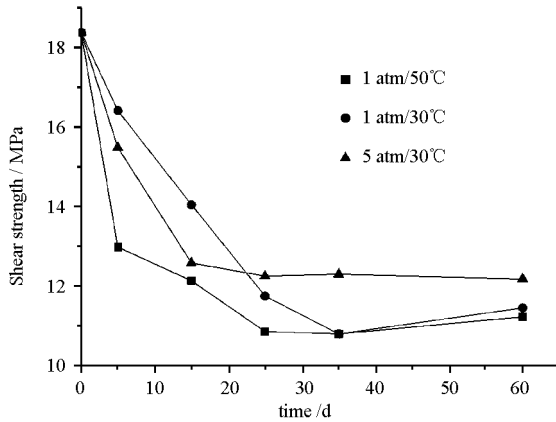


图 3 短梁剪切强度与吸湿时间的关系

Fig. 3 Relationship between shear strength and immersed time

用体视显微镜测试了浸泡 60 天后试件的横截面的形貌, 其放大 125 倍的图像见图 4(a)、(b) 和 (c), 分别为 1atm/50℃、1atm/30℃ 和 5atm/30℃ 下浸泡 60d 试件截面形貌。观察图 4(a)、(b) 和 (c) 可见, 完全浸泡 60d 的试件形貌与湿热老化后试件的截面形貌^[13-14] 明显不同: 浸泡 60d 后, 试件截面无明显的基体开裂现象, 而文献[13-14]中湿热老化试件截面有明显的基体开裂现象。截面形貌不同是: 在湿热老化实验中, 试件承受的是湿热疲劳载荷, 而浸泡实验中, 试件承受的是非疲劳载荷, 由于试样受力情况不同, 导致浸泡试件的破坏机理不同。图 4 说明复合材料试件的基体未见破坏, 证明在浸泡实验中复合材料试件剪切强度下降的主要原因是复合材料界面脱粘。

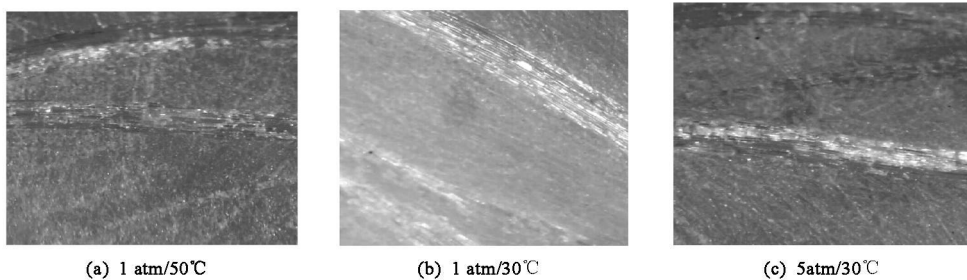


图 4 浸渍 60d 后试件截面形貌

Fig. 4 Image of the surface morphologies after immersing 60 day

3 结论

(1) 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料在浸泡初期, 吸湿满足 Fick 扩散定律, 而在浸泡后期, 吸湿逐渐偏离 Fick 扩散定律。

(2) 温度对试件的吸湿影响较大: 与 30℃ 时相比, 50℃ 时的平衡吸湿量增了 145%, 扩散系数增加了 47.6%, 前 50% 吸湿量以前的平均吸湿速率增加了 3 倍; 温度升高, 加速了 GF/E-51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变。

(3) 压力对复合材料吸湿及吸湿试样的剪切强度有明显的影响: 压力升高, 抑制了树脂基体的溶胀, 延缓了 GF/E-51 试件吸湿由 Fick 扩散到非 Fick 扩散的转变, 减轻了溶胀对剪切强度影响。浸泡 60d 后, 剪切强度保留率基本达到平衡, 但在 5atm/30℃水中试件剪切强度保留率比在 1atm/30℃条件下的高 3.97%、比在 1atm/50℃条件下的高 5.17%。

参考文献:

- [1] 陈新文, 许凤和. T300/5405 复合材料吸湿特性研究[J]. 材料工程, 1999(5): 6-8.
- [2] 詹茂盛, 张继华. 单束纤维增强树脂基复合材料的热老化性能研究[J]. 塑料, 2004, 33(4): 62-68.
- [3] 吕小军, 张琦, 马兆庆, 等. 湿热老化对碳纤维/环氧树脂基复合材料力学性能影响研究[J]. 材料工程, 2005, 11: 50-53.
- [4] Carter H G, Kibler K G. Langmuir-type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins[J]. Compos. Mater., 1978, 12: 118-131.
- [5] Gurtin M E, Yatomi C. On a Model for Two Phase Diffusion in Composite Materials[J]. Compos. Mater., 1979, 13: 126-130.
- [6] Roy S, Xu W X, Park S J, et al. Anomalous Moisture Diffusion in Viscoelastic Polymers: Modeling and Testing[J]. Appl. Mech, 2000, 67: 391-396.
- [7] Springer G S. Moisture Content of Composites Under Transient Condition[J]. Journal of Composite Materials, 1977, 11: 107-122.
- [8] Springer G S. Environmental Effects on Composite Materials[M]. Technomic Publishing Co., 1981.
- [9] 詹茂盛, 张继华. 环氧树脂和双马树脂的热老化及弯曲性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(3): 37-44.
- [10] 赵妍嫣, 姜绍通. 羟乙基纤维素与聚丙烯酸钠接枝共聚及其溶胀行为[J]. 农业机械学报, 2008, 39(4): 101-103.
- [11] 刘建华, 赵亮. 盐雾环境对玻璃纤维增强树脂基复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 18-22.
- [12] 杨亚文. 碳纤维环氧树脂复合材料的吸湿行为[J]. 机械制造, 2005, 43(486): 71-72.
- [13] Botelho E C, Pardini L C, Rezende M C. Evaluation of Hygrothermal Effects on the Shear Properties of Carbon Composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007: 452-453.
- [14] Chiou P, Bradley W L. Effects of Seawater Absorption on Fatigue Crack Development in Carbon/epoxy EDI Specimens[J]. Composites, 1995, 26: 869-876.

(上接第 26 页)

参考文献:

- [1] 谭述森. 导航卫星双向伪距时间同步[J]. 中国工程科学, 2006, 8(12): 70-74.
- [2] 张锁熊. 导航定位星座的时间同步[J]. 电光系统, 2003(1): 3-8.
- [3] 陈祝明, 郭廷源, 江朝抒. 一种 MEO 卫星星地时间同步的新方法[J]. 电子科技大学学报, 2007, 36(1): 33-35, 39.
- [4] 王岗, 李莘, 吴春邦. 星地双向时间比对技术中伪距及其时刻的处理方法[J]. 空间电子技术, 2007(2): 35-39, 56.
- [5] 秦显平, 崔先强, 霍立业. 星地时间比对的原理及实现[J]. 测绘科学与工程, 2006, 26(3): 9-11, 16.
- [6] 钟兴旺, 陈豪. 卫星运动对星间双向法时间同步的影响分析与校正[J]. 中国空间科学技术, 2007(6): 54-58.
- [7] 谭述森. 卫星导航定位工程[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 163-177.
- [8] Hanson D W. Fundamentals of Two Way Time Transfer by Satellite[R]. Proc. IEEE Freq. Cont. Symp., 1989: 174-178.
- [9] Lee A B, Smith A L, Blair C F. The Accuracy of Two-way Satellite Time Transfer Calibrations[C]//36th Annual Precise Time and Time Interval (PTTI) Meeting, 2005.
- [10] 刘利, 韩春好. 卫星双向时间比对及其误差分析[J]. 天文学进展, 2004, 22(3): 219-226.
- [11] 张伦. 星地时间同步技术研究[D]. 西安电子科技大学, 2008: 20-25.
- [12] 韩保民, 欧吉坤, 曲国庆. GPS 观测数据的模拟研究[J]. 武汉大学学报信息科学版, 2005, 30(3): 246-250.