

文章编号: 1001-2486(2011)04-0051-04

侧面封边对玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料吸湿规律的影响*

王春齐, 江大志, 曾竟成, 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:采用称量法和排水法联合,研究了侧面封边和未封边单向玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料层合板试件的吸湿量和体积变化率与浸泡时间的关系,结果显示,复合材料侧面吸湿的速度远大于表面吸湿速度;侧面封边复合材料试件的饱和吸湿量为1.30%,而未封边试件的为2.26%,即与侧面封边试件相比,未封边试件的饱和吸湿量(质量比)增加了73.8%;对于表观最大溶胀率,侧面封边复合材料试件的为0.67%,而未封边试件的为2.05%,即未封边试件的表观最大溶胀率(体积比)升高了200.1%。这些实验结果表明,复合材料吸湿存在开孔吸湿与闭孔吸湿两种机制,开孔吸湿以液态水的扩散为主,而闭孔吸湿以气态水的扩散为主。

关键词:侧面封边;开孔吸湿;闭孔吸湿;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 Edge-sealed on Water Absorption of Glass Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites

WANG Chun-qi, JIANG Da-zhi, ZENG Jing-cheng, XIAO jia-yu

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

Abstract: Effects of edge-sealing on water absorption of glass fiber reinforced epoxy resin composites (GF/E-51) were investigated by weight measurement and volume measurement of composites specimen. The experimental results show that the diffusivity coefficient of edge absorption is far more than that of the surface absorption and the maximum moisture content of the unsealed specimen increases by 73.8%. Meanwhile, the volume dilatation of the unsealed specimen increases by 200.1%, which indicates that the mechanism of water absorption of GF/E-51 can be classified into two types: open-porous absorption and close-porous absorption. Water behaves as a vapor-phase in the porous close composite, but as a liquid-phase in porous open absorption.

Key words: edge-sealed; open-porous absorption; close-porous absorption; glass fiber reinforced epoxy resin composites

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,使树脂基复合材料的吸湿及吸湿对其性能的影响逐渐成为研究的热点。自20世纪70年代以来,多位学者对复合材料的吸湿机理与模型等进行大量的卓有成效的研究^[1-2]: Springer等提出Fick扩散模型, Carter等提出了LMD(Langmuir-type model for diffusion)扩散模型, Roy等提出了DTVD(diffusion with time-varying model for diffusion)扩散模型,描述树脂基复合材料的宏观吸湿过程。对于水在复合材料中热力学状态与传递形式,目前主要有两种观点: Sullivan^[3]认为复合材料/水体系是一种浓缩的二元混合物,利用混合物的热力学原理,把水的压力作为温度的函数,采用熵增原理和混合物中水的熵随温度的改变而变化,来模拟吸湿试件内应力

的产生; Stokes^[4]实验证明:吸湿试件的内应力与水的蒸汽压有关,认为复合材料/水体系是充满压缩气体的多孔介质, Clayton^[5], Wu and Katsube^[6]等持相似观点。以上理论与观点都能部分解释复合材料的吸湿过程与现象,但目前还没有一种理论能完美、合理地解释和预测复合材料的吸湿过程与现象,其基本原因是缺乏对吸湿的有效表征。当前,对吸湿量的表征方法主要是称量法、红外分析法^[7-8]、原子跟踪法^[9]。称量法虽能准确地称量试样的表观吸湿量,但不能对吸湿量按吸湿原因进行细化区分,因此,只能从宏观上对吸湿进行表征;红外分析法能半定量地区分自由水与结合水,但它只对薄膜试样有效,与实际复合材料构件有明显区别;原子跟踪法能非常准确地测定水分在复合材料试件中的浓度分布,但测试复杂,成本

* 收稿日期: 2010-10-08

基金项目: 国家部委预研基金项目(2009k132)

作者简介: (1973—), 男, 讲师, 博士生。

高且不能进行原位、连续测量。总之,采用单一的吸湿表征方法都存在明显缺陷,不能按复合材料吸湿过程对吸湿量进行定性分类。本文利用两组侧面封边与未封边试件在 50℃ 的水中长期浸泡,采用称量法与排水法联合测试,定期测量试件的吸湿量与体积变化,通过两组试件吸湿参数的变化来定性地探讨复合材料的吸湿机理。

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
玻璃纤维无纬预浸带	—	自制
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
硅橡胶 704	HZ-704	无锡市永仁电器密封件厂

1.2 试件的制备

采用 6 层玻璃纤维无纬预浸带,通过模压法(模压压力 5MPa、固化温度 60℃、固化时间 4h)制备 360mm × 360mm × 3mm 的单向层合板,按 50mm × 50mm × 3mm 的大小裁剪成试样,一组用硅橡胶 704 侧面封边,另一组未封边备用。

1.3 测试方法

吸湿量的测定:首先将侧面封边与未封边试样放入密闭容器,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 ,将两组试样浸入 50℃ 的自来水中,每隔一段时间取出试样,用滤纸擦干,在 10min 内称量试样并记录试样质量 M_t ,则吸湿量

$$W = [(M_t - M_0) / M_0] \times 100\% \quad (1)$$

体积测定:采用排水法测定试件的体积。取样测量吸湿量后,再把试件用尼龙纤维丝捆扎,完全沉入 25℃ 去离子水中,再和容器一起放在电子天平上,对天平进行归零处理,提起尼龙丝,使试件完全浸没且悬浮在水中,记录天平的数据 T_1 ,松开尼龙纤维丝,使试件完全沉入水中,若天平读数为零,则 T_1 数据有效,否则,数据无效,重测。则试件体积 (V) 由式(2)求出,其体积变化率(f)

由式(3)求出:

$$V = (M_t + T_t) / \rho_{\text{水}} \quad (2)$$

$$f = \{[(M_t + T_t) - (M_0 + T_0)] / (M_0 + T_0)\} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 侧面封边对吸湿特性的影响

图 1(a)为侧面封边与未封边复合材料试件吸湿量与浸泡时间的关系曲线。由图 1(a)可知:侧面封边对复合材料试件的吸湿特性具有显著影响:未封边试件的饱和吸湿量为 2.26%,而侧面封边试件的为 1.30%。与侧面封边试件相比,未封边试件的饱和吸湿量提高了 73.8%。饱和吸湿量的明显差异,表明水在侧面封边与未封边复合材料试件中的存在形式可能不同。

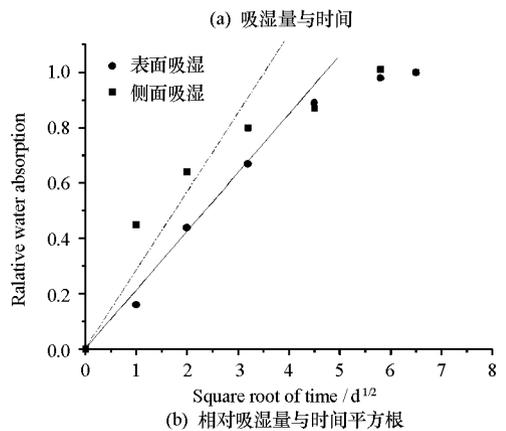
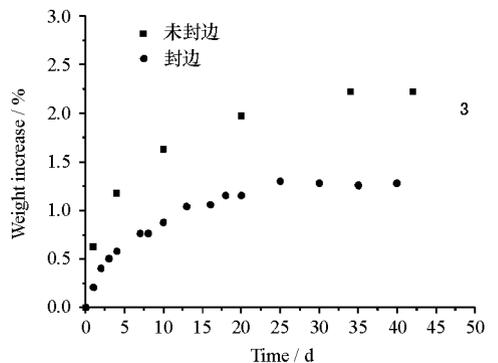


图 1 吸湿量与吸湿时间关系

Fig.1 Relationship between water absorption and time

侧面封边试件侧面采用疏水性的硅橡胶封边,可以假定试件侧面不吸湿,故侧面封边试件的吸湿满足 Fick 扩散模型^[10]。对未封边试件来说,由于侧面吸湿,不满足一维扩散条件。但与侧面封边试件相比,只多了四个侧面吸湿,而其他条件不变,假如忽略表面与侧面吸湿的相互影响,侧面封边与未封边试件的表面吸湿量应基本相同。因此,当试件尺寸相同,且浸泡环境相同时,未封边试件的吸湿量减去侧面封边试件吸湿量,其差即为复合材料试件侧面的吸湿量。在复合材料试件

的四个侧面中,有两个相互平行的侧面垂直于纤维方向,而另两个相互平行的侧面则与纤维方向一致,这跟上下表面与纤维的关系一样,因此,这两个与纤维方向一致的侧面吸湿与上下表面的一致。由于这两侧面积远小于上下表面的面积,所以,其吸湿量相对上下表面可忽略不计。由图1(a)可知,饱和吸湿量扣除表面吸湿后,未封边试件的侧面饱和吸湿量为0.94%,与表面饱和吸湿量1.30%的数据基本相当,根据与纤维方向一致的两侧面吸湿与表面吸湿相比可忽略不计可得:侧面吸湿主要为垂直于纤维方向两侧面的吸湿。忽略平行于纤维方向两侧面吸湿,则单独的垂直于纤维方向两侧面吸湿满足 Fick 扩散条件。因此,对侧面封边与未封边试件的吸湿数据进行处理,得试件表面吸湿与垂直于纤维方向的侧面吸湿数据,由于单独的表面吸湿与垂直于纤维方向的侧面吸湿数据都满足 Fick 扩散条件,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^[10]:

$$G = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2j+1)^2 \pi^2 (\frac{Dt}{h^2})]}{(2j+1)^2} \quad (4)$$

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, (4) 式为:

$$G = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} \quad (5)$$

由(5)式知 G 与 \sqrt{t} 成正比, 因此, 可以通过 G 与 \sqrt{t} 比例系数求解扩散系数 D 。

对图1(a)中的数据进行处理, 得表面(\parallel)和侧面(\perp)相对吸湿量与时间平方根的关系, 见图1(b)。对图1(b)中的相对吸湿量和吸湿时间平方根的数据在吸湿达到饱和前进行直线拟合。

侧面吸湿的表达式为:

$$G = 0.2842 \times \sqrt{t}, R^2 = 0.8829 \quad (6)$$

表面吸湿的表达式为:

$$G = 0.2121 \times \sqrt{t}, R^2 = 0.9897 \quad (7)$$

根据拟合曲线的斜率 $K_\perp = 0.2842 (d^{-1/2})$, $K_\parallel = 0.2121 (d^{-1/2})$, 利用式(5)则:

$$K = 4\sqrt{\frac{D}{\pi h^2}} \quad (8)$$

即:

$$D = (K^2 \pi h^2) / 16 \quad (9)$$

侧面吸湿的 $h = 50\text{mm}$, 表面吸湿的 $h = 3\text{mm}$, 分别代入式(9)可得:

$$D_\parallel = 0.079 (\text{mm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$$

$$D_\perp = 39.6 (\text{mm}^2 \cdot \text{d}^{-1})$$

即扩散速率常数 D_\perp 约为 D_\parallel 的 500 倍, 表明复合材料试件的侧面吸湿与表面吸湿存在不同的吸湿机制。

2.2 侧面封边对溶胀特性的影响

图2为侧面封边与未封边复合材料试件体积与浸泡时间的关系曲线。由图2可知, 两组试件的表现溶胀曲线的趋势基本一致: 在浸泡前期表现观溶胀速率较快, 且速率基本一致, 而在浸泡后期表现观溶胀速率变缓, 最后达到平衡, 体积基本不变, 但表现最大溶胀率明显不同, 侧面封边复合材料试件的为0.67%, 而未封边试件的为2.05%, 说明侧面封边与未封边复合材料试件吸湿后体积变化机理不同。

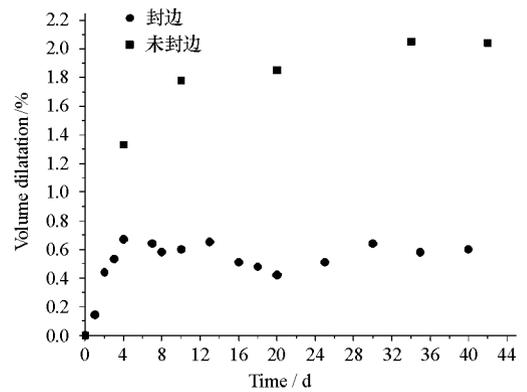


图2 体积变化率与浸泡时间的关系曲线

Fig.2 Relationship between volume dilatation and immersing time

2.3 侧面封边对复合材料吸湿规律影响的机理分析

干燥复合材料试件剥离后的截面形貌的扫描电镜照片见图3。由图3可知, 本实验用复合材料单向层合板具有空隙, 且空隙具有明显的特点: (1)大部分空隙出现在纤维与树脂基体的界面上; (2)空隙具有方向性, 其长度方向与纤维方向一致; (3)由于连续纤维的桥联作用, 多个空隙具有相互连通的可能。

对于侧面封边的复合材料试件, 由于侧边被硅胶密封, 复合材料体系相中的空隙相当于闭孔体系。而对未封边的复合材料试件来说, 由于复合材料界面粘结较弱, 吸湿后容易破坏^[10], 复合材料界面脱粘后, 在连续纤维的桥联作用下, 可使复合材料中的空隙互相连通。因此, 侧面封边对复合材料试件的影响主要是使复合材料体系由未

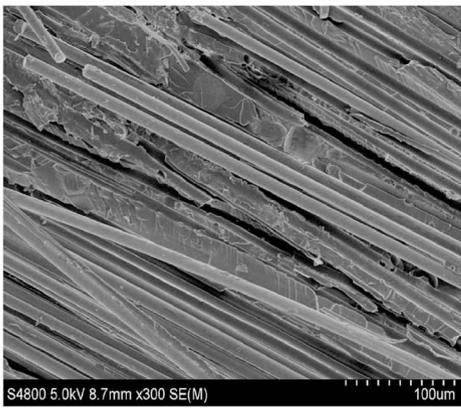


图3 剥离后的截面形貌

Fig.3 Micro-fractographs of GF/E-51

封边的开孔体系变为侧面封边后的闭孔体系,图1与图2的实验结果表明,侧面封边与未封边复合材料体系吸湿特性完全不同,说明复合材料体系吸湿可能包含两类吸湿机理,即开孔吸湿和闭孔吸湿机理。

对于闭孔复合材料体系,水只能由复合材料的外部向内扩散,即由复合材料的基体向空隙扩散,在封闭空隙内,水分应以气态形式存在。因为树脂基体中水分的浓度不超过3%,在自由扩散的条件下,根据熵增基本原理,不可能自发地由含水小于3%的复合材料基体中向空隙中析出100%的液态水。因此,在闭孔复合材料体系中,水分在空隙中应以饱和蒸汽形式存在。对于开孔复合材料体系,复合材料的空隙直接与复合材料体系外的液体水连通,由于微孔的毛细作用,水会以液态水的形式扩散到复合材料的互通空隙中,所以,在开孔复合材料体系内部,空隙中的水主要以液态的形式存在。

根据复合材料闭孔与开孔吸湿机理,能合理解释侧面封边对复合材料试件的吸湿特性和溶胀特性的影响。首先,水分的液态毛细扩散速度远大于气态扩散速度,从而为开孔空隙中水能以液态方式存在提供可能。其次,根据吸湿机理,闭孔复合材料空隙中为饱和水蒸气,而开孔复合材料的空隙中为液态水,由于液态水的密度比饱和水蒸气的高,所以,在空隙率相同的条件下,开孔复合材料体系的饱和吸湿量应大于闭孔复合材料体系的饱和吸湿量,这与侧面封边复合材料试件饱和吸湿量为1.30%,而未封边试件为2.26%的实验结果一致。第三,由于液态水体积的不可压缩性和气态水蒸气的体积易压缩的特点,开孔复合材料吸湿后主要向外扩张,而闭孔体系则会使体系的空隙变小,即闭孔体系会部分向内扩张^[11]。因此,表观最大溶胀率,开孔复合材料体系应大于闭孔复合材料体系。这刚好解释表观最大溶胀

率:侧面封边复合材料试件的为0.67%,而未封边的为2.05%。

3 结论

(1)水分沿复合材料沿纤维方向扩散速率常数为 $39.6\text{mm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$,远大于垂直纤维方向的扩散速率常数 $0.079\text{mm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$,即复合材料侧面吸湿的速度远大于表面吸湿速度。

(2)侧面封边环氧树脂基复合材料试件的饱和吸湿量为1.30%,而未封边试件的为2.26%;侧面封边复合材料试件的表观最大溶胀率为0.67%,而未封边试件的为2.05%。

(3)复合材料吸湿存在开孔扩散吸湿与闭孔扩散吸湿两种机制。开孔复合材料空隙中水分分为液态,其水分在孔隙中传递以液态扩散为主;而闭孔复合材料体系空隙中水分分为饱和水蒸气,其水分在孔隙中传递以气态扩散为主。侧面封边使复合材料中的空隙由开孔体系变为闭孔体系。

参考文献:

- [1] Liu W, Hoa S V, Pugh M. Water Uptake of Epoxy Clay Nanocomposites: Model Development[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 156-163.
- [2] Roy S, Xu W X, Park S J, et al. Anomalous Moisture Diffusion in Viscoelastic Polymers: Modeling and Testing [J]. Applied Mechanics, 2000, 67: 391-396.
- [3] Sullivan, Roy M. The Effect of Water on Thermal Stresses in Polymer Composites[J]. ASME Journal of Applied Mechanics, 1996, 63: 173-179.
- [4] Stokes E H. Prediction of Ply Lift Temperature in Two-dimensional Polymeric Composites [J]. Proceedings of the JANNAF Rocket Nozzle Technology Subcommittee Meeting, CPIA Publication, 1989, 526: 525-532.
- [5] Clayton F I. Influence of Real Gas Effects on the Predicted Response of Carbon-phenolic Material Exposed to Elevated Temperature and Pressure Environments[J]. Proceedings of the JANNAF Rocket Nozzle Technology Subcommittee Meeting, 1992, 592: 123-137.
- [6] Wu Y, Katsube N A. Thermostructural Model for Chemically Decomposing Composites[J]. International Journal of Engineering Science, 1997, 35: 113-128.
- [7] Mensitieri G, Lavorgna M, Musto P, et al. Water Transport in Densely Crosslinked Networks: A Comparison Between Epoxy Systems Having Different Interactive Characters [J]. Polymer, 2006, 47: 8326-8336.
- [8] Mensitieri G, Cotugno S, Musto P, et al. Transport of Water in High Tg Polymers: A Comparison Between Interacting and Noninteracting Systems [C]//Mittal KL, editor. Polyimides and Other High-temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, vol. 2. The Netherlands: VSP Publ., 2003.
- [9] Siva P P, Kevin L S, James D H. A Novel Accelerated Moisture Absorption Test and Characterization [J]. Composites: Part A, . 2009: 118-129.
- [10] 詹茂盛, 张继华. 环氧树脂和双马树脂的热水老化及弯曲性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(3): 37-44.
- [11] Lundgren J E, Gudmundson P. Moisture Absorption in Glass-fibre/epoxy Laminates with Transverse Matrix Cracks [J]. Composites Science and Technology. 1999, 59: 1983-1991.