第3卷 第4期　　复 合 材 料 学 报　　Vol. 3 No. 4

1986年12月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　December 1986

水腐蚀对环氧基复合材料动态力学性能的影响

王学貴　何嘉松　周建良*　吴人洁

（中国科学院化学研究所，北京市）

摘　要

用自制的配有水浴的扭摆仪连續測定纤維增強复合材料在水煮过程中的动态力学性能。通过剪切模量（G'）和損耗（$tg\delta$）随浸煮时間的变化，可以判断纤維表面处理对复合材料界面黏結情况的影响。

一、前　言

在开发、应用纤维增强聚合物基体的复合材料时，人们常把较多的注意力集中在它们的湿热老化性能上。复合材料的性能有别于其单一组份（纤维或聚合物）的性能，其原因之一[illegible]聚合物之间界面的形成。在高温下纤维与树脂基体的不同的热膨胀系数使得界面处形成应力，[illegible]热水溶胀在界面处产生溶胀应力以及水分子通过界面的扩散和渗透，都会使[illegible]从而加快复合材料性能的降低。因此，在湿热环境下一些力学性能的改变可以反映复合材料中界面粘结状况的变化。动态力学行为对复合材料内部的变化，尤其是纤维与树脂基体之间粘结情况的变化十分敏感[1]。本文应用扭摆法连续地监测纤维增强环氧树脂复合材料在沸水浸煮过程中，其动态力学性能——剪切模量（G'）和損耗（$tg\delta$）随浸煮时间的变化，来研究纤维的表面处理对复合材料中界面粘结状况的改善。

二、实驗部分

试样：用来作任何表面处理的和经电沉积处理的[2]高强Ⅰ型碳纤维，以及用来作任何

本文1986年3月31日收到

*北京航空学院84届毕业生，现在山东济南山泉机械厂

表面处理的和经$KH560$处理的高强玻璃纤维作增强剂。用648环氧树脂作基体，以三氟化硼单乙胺作固化剂。验浸渍、热压制得单向纤维增强的复合材料条状试样。

仪器：自制配有水浴的扭摆仪，其结构在文献[3]中已作具体描述。其特点在于配有一个加热水浴，可以使试样保持在100℃的水中浸煮。在整个湿热老化过程中，随时可以测试样品的自由衰减振动。实验结束后，只需撤下水浴便可在夹持保持不变的情况下，测量试样降到室温并自然干燥后的动态力学性能的恢复。若将水浴中放入盐水，便可进行模拟试样在海水中的湿热老化的测量。从试样的自由衰减振动曲线计算出剪切模量和损耗[4]，进而到得两个性能值随沸水浸煮时间的变化。水对试样自由衰减振动的阻尼作用与空气的作了对比，结果列于表1。用扭摆法数据计算模量G'时，使用公式

$$G'=4\pi^2 I/KP^2$$

式中，π为圆周率，I为转动惯量，K为试样尺寸决定的常数，P为扭转振动周期，此式中不包含阻尼项。因此，表中在两种介质中测出的G'具有同样数值。由于水的阻尼作用比空气的大，因此$tg\delta$的数值是水中测得的大于空气中的，两者相差0.0005—0.0008，为$tg\delta$值的5—6%。然而，对于本文所研究的聚合物基体复合材料体系而言，样品本身受水腐蚀后$tg\delta$的数值变化至少是0.067，大的可到0.178，变化幅度为1340%和3560%，远大于两种介质带来的差别。这样，水与空气这二种测试介质对样品的阻尼作用就可以忽略不计了。

表1　不同介质中的动态力学性能

試　　样	性　　能	介　　质	
		空　气	水
玻璃纤维/环氧648	$G'(\times10^4 kg/cm^2)$	4.19	4.18
	$tg\delta$	0.0103	0.0108
碳纤维/环氧648	$G'(\times10^4 kg/cm^2)$	67.3	67.3
	$tg\delta$	0.0132	0.0140

三、結果与討論

1. 碳纤维复合材料

图1示出了碳纤维增强环氧树脂复合材料的G'和$tg\delta$随水煮时间的变化。从模量看，未处理纤维的复合材料样品(A)和电沉积处理纤维的样品(B)的变化趋势基本一致；而在水煮十小时以后，B的数值略高于A的。从G'的变化幅度看，A下降约一个数量级，B约为0.6个数量级。从损耗看，虽然B的初值稍高于A的，但B的变化平缓，增大的幅度在0.07以内；而A的数值随水煮时间的变化很快，增大了0.18以上。由此可见，B的耐湿热性明显优于A。

样品经水煮约五十小时后，再降到室温并自然干燥17个小时，这时测得的G'及$tg\delta$数据列于表2。从干燥后恢复的幅度看，$tg\delta$值可以减小0.16之多，G'值上升接近一个数量级。说明因沸水浸煮导致的性能下降有相当一部分是可逆的变化。吸水引起树脂基体的溶胀。同

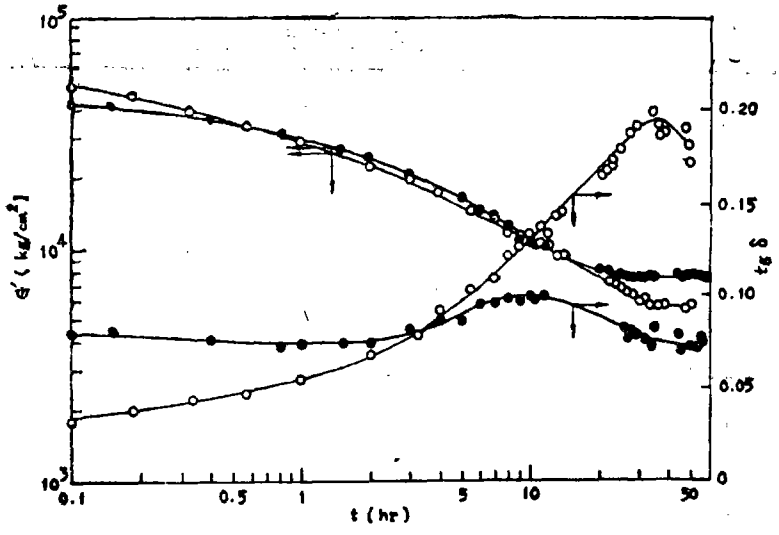

图 1　碳纤維增強环氧复合材料在水煮过程中剪切模量与損耗的变化
纤維未經处理（○），經电沉积处理（●）

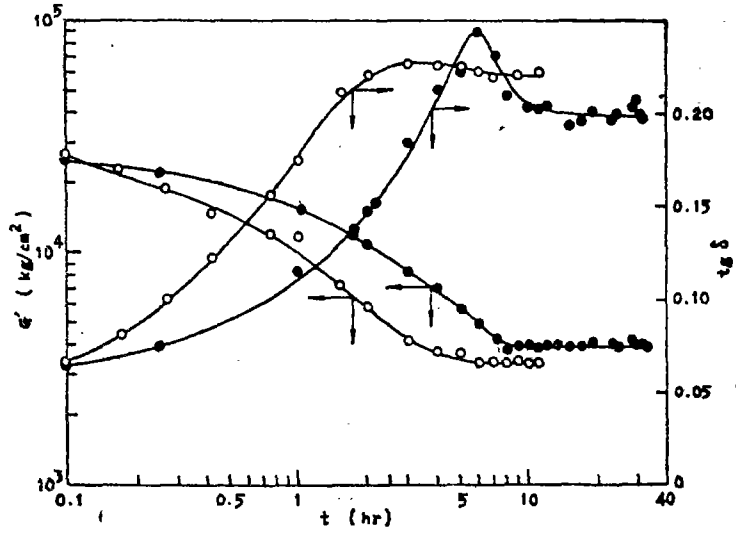

图 2　玻璃纤維增強环氧复合材料在水煮过程中剪切模量与損耗的变化
纤維未經处理(○)，經$KH560$处理（●）

时，水起到增塑剂的作用，导致树脂的玻璃化溫度下降和其它相关性能的降低。*Wright*[5]作的估计是，树脂每吸收1%的水，其T_g将降低约20℃。当试样在室溫下干燥后，水的溶胀、增塑影响减小，树脂基体的T_g回升和相关性能部分恢复。沸水浸煮同时引起试样中不可逆的破坏，尤其是会在复合材料中纤维基体界面处脱粘形成空洞，*Judd*[6]的结论是，每增加1%的空洞含量，复合材料的层间剪切强度下降约7%。从表2的数据看，B试样不论在水煮前、水煮49小时后、煮后又降溫干燥后，G'都比A试样的高，$tg\delta$都比A的低。说明电沉积处理改善了碳纤维与环氧树脂的界面粘附状况，减小了水份渗透扩散的通道，从而减少

了空洞的的形成，不但提高了复合材料的层间剪切强度[2]，也提高了耐湿热性能。

表2　碳纤维复合材料的动态力学性能

纤维表面状况	性　　能	水煮前室温下	水煮49小时后沸水中	水煮49小时后干燥后室温下
未处理（A）	$G'(\times 10^3 kg/cm^2)$	76	5.6	57
	$tg\delta$	0.005	0.183	0.015
电沉积处理（B）	$G'(\times 10^3 kg/cm^2)$	82	7.3	69
	$tg\delta$	0.005	0.072	0.012

由于材料吸水所引起的性能降低中有一部分是可逆的，而实际使用常会遇到长期处于潮湿或湿热的环境，因此可以认为本实验用带水浴的扭摆仪连续监测动态力学性能的变化，较之间断地在干燥环境下测试性能，更为接近使用情况，反映出复合材料中界面粘结状况的变化更为真实。

2. 玻璃纤维复合材料

图2是玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的G'与$tg\delta$随水煮时间的变化。从模量看，未处理纤维的复合材料样品（C）和经$KH560$处理纤维的样品（D）的初始值相近，而C的下降比D的早些快些，两者的下降幅度大致相同。从损耗看，C增加比D的早而快，而增大的幅度也比D的大些。表明玻璃纤维经有机硅烷偶联剂处理后，可以通过化学键接来增强与环氧树脂的粘结，复合材料中的界面状况得到改善，耐湿热性能随之提高。

四、結　　論

1. 用带水浴的扭摆仪连续监测复合材料在沸水中浸煮时的动态力学性能，可以提供更为接近实际使用条件下的性能变化数据。

2. 碳纤维的电沉积处理提高了它的环氧树脂复合材料的耐湿热性能。

参 考 文 献

[1] L.E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.

[2] 何嘉松，王学貴，吳人洁，《航空学报》，第5卷第1期，75頁（1984年）.

[3] 周建良，北京航空学院，学士論文，1984年.

[4] 中国科学技术大学高分子物理教研室，《高聚物的结构与性能》，科学出版社，1981年，北京.

[5] W.W. Wright, Composites, July 1981, p. 201.

[6] N. C. W. Judd and W.W.Wright, SAMPE J., Vol. 14, No. 10 (1978).

The photographs of SEM for $[O_{10}/\theta_6/O_{10}]_T$ laminates over a range of θ from 0° to 90° with an increment of 15° showed that the delamination failure for the laminates followed the procedure: elastic-plastic deformation of matrix, interface debonding between fiber and matrix, transverse cracking of matrix and initiation and development of delamination. Fracture morphology for delamination failure mainly appears saw-toothed failure due to matrix cracking. The declining tendency of the 'saw-teeth' may partly explained the directions of shear stress and propagation for delamination crack.

THE EFFECT OF WATER CORROSION ON THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN COMPOSITES

Wang Xuegui, He Jiasong, Zhou Jianliang and Wu Renjie

Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, China

(Received March 31, 1986)

ABSTRACT

By means of a specially designed torsion pendulum the dynamic mechanical properties such as shear modulus and tangent of loss angle were measured during the deterioration process of carbon- and glass-fiber reinforced epoxy-resin composites being immersed in boiling water. The shear moduli of the composite specimens reinforced by electrodeposited carbon fiber (B) at the beginning of deterioration, in boiling water after immersion for 49 hours and in normal condition after immersion for 49 hours are 82, 7.8 and 69 kg/cm² respectively, compared with 76, 5.6 and 57 kg/cm² for specimens reinforced by as-received carbon fiber (A). The increase of tangent of loss angle for specimen B after immersion is much smaller than that for specimen A. It is shown that thermal and moisture endurance of composite reinforced by electrodeposited carbon fiber is improved significantly. The recovery partly of dynamic mechanical properties of specimens dried after immersion reveals that the measurement in wet condition is similar to the service situation than that one conducted in dry condition out of the water bath.

TWO MOIRE METHODS USED TO MEASURE STRAIN DISTRIBUTION OF COMPOSITE MATERIALS

Cui Yuxi and Jiang Xiaolin

Department of Engineering Mechanics

Tsinghua University, Beijing, China

(Received April 10, 1986)

ABSTRACT

Fundamental principles and practical procedures for experiment of the grating