复合材料学报 第21卷 第3期 6月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 3 June 2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0131-06

湿热环境对抽油杆CF/VE拉挤复合材料的影响

王莉莉, 杨小平, 于运花*, 王成忠
(北京化工大学 碳纤维及复合材料研究所, 北京 100029)

摘 要: 研究了95℃蒸馏水环境中油田抽油杆用碳纤维/乙烯基酯树脂(CF/VE)拉挤复合材料的吸湿特性,以及材料的力学性能和动态热机械性能的变化,并观察了湿热老化前后该复合材料的表面和断口形貌。结果表明,CF/VE拉挤复合材料的吸湿行为符合菲克第二定律,材料的平衡含湿量M_m约为1.046%,水分在复合材料中的扩散系数约为$2.233\times10^{-6}mm^2/s$;复合材料的性能下降趋势与吸湿率的增加趋势相对应,浸泡1176 h后,弯曲强度和层间剪切强度的最终保留率分别约为49%和54%;DMTA及SEM结果表明,湿热环境导致该复合材料发生基体溶胀、塑化和界面脱粘,引起基体和界面形貌的变化,但未发生化学老化。

关键词: 碳纤维;乙烯基酯树脂;拉挤;复合材料;湿热环境
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

EFFECTS OF HYGROTHERMAL ENVIRONMENT ON PULTRUDED CARBON FIBER/VINYLESTER RESIN COMPOSITE USED FOR SUCKER RODS

WANG Lili, YANG Xiaoping, YU Yunhua*, WANG Chengzhong
(Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijng 100029, China)

Abstract: The absorption characteristics and the changes of the static mechanical properties and dynamic mechanical thermal properties of the pultruded carbon fiber/vinylester (CF/VE) composite, which is used for sucker rods in oil field, were studied during distilled water immersion at 95℃. The surface and fracture morphologies of the as-received and immersed composites were observed by using SEM. The results show that the composite obeys the second Fick's law in terms of absorption behavior, having an equilibrium moisture content of 1.046% and a diffusivity of $2.233\times10^{-6}mm^2/s$. The decrease in the properties of the composite is very relative to the increase in its moisture content. After being immersed for 1176 hours, the composite has a reservation of interlaminar shear strength (ILSS) and flexural strength of 54% and 49%. The results of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and SEM show that hygrothermal environment causes the swell and plasticization of the matrix, interfacial debonding and resultant microstructure changes of the matrix and interface. No chemical aging was found.

Keywords: carbon fiber; vinylester; pultrusion; composites; hygrothermal environment

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能已成功用作石油开采的连续抽油杆[1],油井中的湿热环境不可避免地对抽油杆复合材料的使用性能产生影响。湿热环境对纤维增强树脂基复合材料的影响已有大量研究[2~5],主要集中在玻璃纤维增强环氧树脂复合材料,普遍认为复合材料在湿热环境中存在吸湿平衡,材料性能随吸湿量的提高而下降。

对抽油杆CF/VE拉挤复合材料的力学性能、界面性能以及基体固化特性方面已进行了深入研究[6,7],但对其在湿热环境下的老化行为的研究尚未开展。而抽油杆CF/VE复合材料用于几千米地层中、上百度温度环境下,既承受抽油运行的交变载荷,又长期处于大量地层水及原油的浸泡中,因此,研究其吸湿特性及其性能变化对评价该复合材料的长期耐用性非常关键,具有重要的应用价值。

本文中研究了油田抽油杆CF/VE拉挤复合材料在95℃蒸馏水中的吸湿行为以及该环境条件对复

收稿日期: 2003-07-08; 收修改稿日期: 2003-10-29
基金项目: 国家863计划资助项目(2001AA335030)
通讯作者: 于运花,副教授,研究方向为碳纤维及其复合材料制备、表征及应用 E-mail: Yuyh@mail.buct.edu.cn

合材料力学性能的影响,旨在为该材料在湿热环境下的使用以及寿命预测提供基础数据。

1　实　验

1.1　实验原料及复合材料制备

选用美国亚什兰公司生产的乙烯基酯树脂(HETRON922,苯乙烯含量45%,)作为基体。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。以日本东邦公司提供的碳纤维(CF-12K)作为增强体,在复合材料中的体积分数为60%。按照文献[7]中的拉挤工艺流程制备复合材料试样(宽度和厚度约为6 mm和2 mm),基本性能见表1。

表1　CF/VE 拉挤复合材料的基本性能

Table 1　Properties of pultruded CF/VE composite

Flexural strength / MPa	Flexural modulus / GPa	ILSS / MPa	T_g/℃
1733±50	133.2±2	67.1±2	132.3±0.5

1.2　吸湿率的测定

将试样真空干燥至恒重,称重记为W_i(3个试样平均值),将试样置于95℃恒温蒸馏水浴中,间隔一定时间取出试样,吸去表面水分,称重记为W_t(3个试样平均值)。材料在时间t内的吸湿率(M_t)用下式计算:

$$M_t = \frac{W_t - W_i}{W_t} \times 100\% \tag{1}$$

1.3　静态力学性能测试

分别按照ASTM D2344-84和ASTM D-790-00,在INSTRO-1121型万能材料试验机上测量复合材料的层间剪切强度(ILSS)和弯曲性能(e_f、E_f),加载速度分别为2 mm/min和5 mm/min,每组试样测10个,取其平均值。

1.4　动态力学热分析(DMTA)

用美国流变公司生产的DMTA V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(尺寸约为50 mm×6 mm×2mm)的力学性能温度谱,频率1 Hz,升温速率为5℃/min。

1.5　SEM 观察形貌

将浸泡前后的试样表面和弯曲断口表面喷金处理,用英国Cambridge Stereoscan 250MK3型扫描电子显微镜观察表面和断口形貌。

2　结果与讨论

2.1　CF/VE 拉挤复合材料的吸湿特性

图1是CF/VE拉挤复合材料在95℃蒸馏水中的吸湿曲线。从图中可以看出,浸泡初期吸湿量快速增加,后期减缓,最终达到饱和,符合聚合物基复合材料的一般吸湿特性。通常,聚合物基复合材料的吸湿行为可用Fick第二扩散定律进行描述,水在复合材料中的扩散系数可由$M_t \sim t^{1/2}$曲线中的线性部分求得[8]。根据Fick第二定律,在吸湿初期有如下关系式:

$$\frac{M_t - M_i}{M_m - M_i} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} \tag{2}$$

式中:M_i为材料的初始含湿量,M_m为材料的平衡含湿量,M_t为任意t时刻材料的含湿量,D为扩散系数,h为试样厚度。

所以,水在复合材料中的扩散系数D可用下式计算:

$$D = \pi(h/4M_m)^2[(M_2 - M_1)/(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})]^2 \tag{3}$$

式中:M_1、M_2分别为吸湿曲线线性段任意t_1、t_2时刻材料的含湿量,故$k = \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}$即为$M_t \sim t^{1/2}$曲线初始段斜率,即

$$D = \pi(h/4M_m)^2 k^2 \tag{4}$$

本实验中,M_i为0,M_m为1.046%,经计算求得95℃蒸馏水条件下水在该复合材料中的扩散系数D为2.233×10^{-6} mm²/s。

环境中的水分可通过纤维-基体间的界面(毛细作用)、树脂基体(扩散)以及复合材料中的裂纹和孔洞进入复合材料内部。由于本实验中试样侧面没有密封,浸泡期间水分同时以上述三种方式进入复合材料,因此上述计算得到的扩散系数为三维扩散系数。在Fick第二定律中若为三维扩散,则考虑边缘效应有[9]

$$G = \frac{M_t - M_i}{M_m - M_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\left(1 - \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}}\right)\left(1 - 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi n^2}}\right) \times \sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{(2j+1)^2}\exp\left(-\frac{(2j+1)^2\pi^2 Dt}{h^2}\right) \tag{5}$$

式中:l为试样长度、n为试样宽度。如图1所示,根据式(5)计算得到的理论吸湿曲线与实验测得的吸湿曲线相吻合。

作为油田抽油杆用的单向连续复合材料长度较

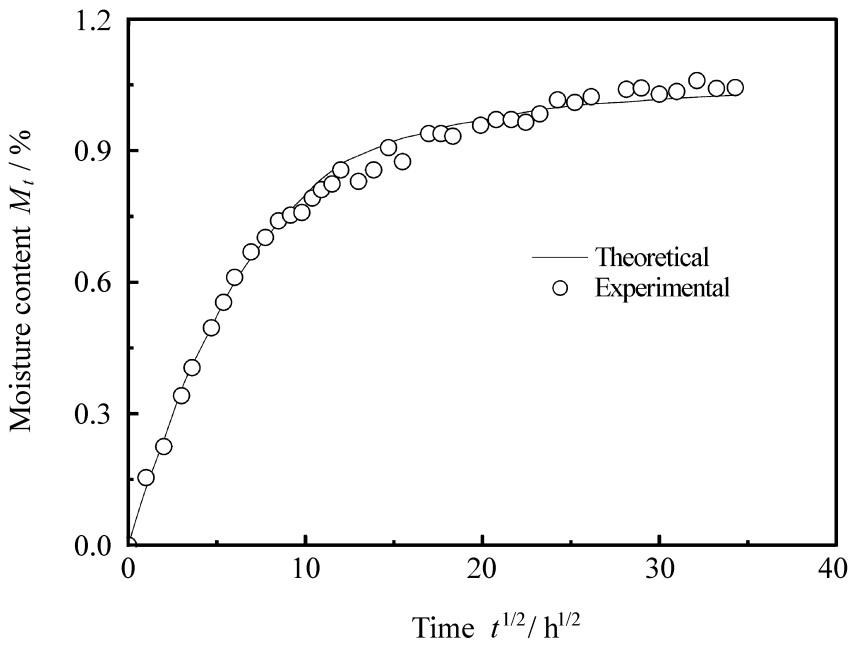


图 1 CF/VE 拉挤复合材料的吸湿曲线

Fig. 1 Moisture absorption curve of the pultruded CF/VE composite

长(一般为井深的 1/2～2/3), 故可认为水分只是沿厚度方向进入复合材料, 因此, 此时的一维扩散系数必定低于三维扩散系数。另外, 抽油杆于交变拉伸应力下工作, 外加应力又会影响材料的吸湿。在外加应力作用下, "应力开裂"和"应力诱发脱粘"机制可使初期吸湿率提高, 而在吸湿后期, "增塑效应"引起的"应力尖端钝化"能阻止复合材料对水的吸收, 导致吸湿后期吸湿率降低, 并且达到吸湿平衡的时间缩短[10]。因此, CF/VE 复合材料连续抽油杆在油田实际应用中的吸湿行为更为复杂, 有关动态服役条件下的吸湿行为将在今后的研究中报道。

2.2 湿热环境对 CF/VE 拉挤复合材料静态力学性能的影响

图 2 是 CF/VE 拉挤复合材料的弯曲强度和模量以及层间剪切强度的保留率与浸泡时间的关系曲线。从图中看出, 材料的弯曲强度和层间剪切强度均在浸泡初期(约 0～72 h)迅速下降, 随着吸湿达饱和, 其弯曲强度和层间剪切强度下降平缓, 趋于稳定值, 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度的最终保留率分别约为 49% 和 54%, 弯曲模量在整个浸泡过程中变化不大。

2.3 湿热环境对 CF/VE 拉挤复合材料动态力学性能的影响

本研究中采用三点弯曲模式对复合材料进行动态热性能分析(DMTA)测试, 记录储能模量(E')、损耗模量(E") 以及损耗因子(tanW)随温度的变化曲线。由于损耗因子与分子松弛和相转变有关, 此处取 tanW的峰值温度为材料的玻璃化转变温度(T_g)。

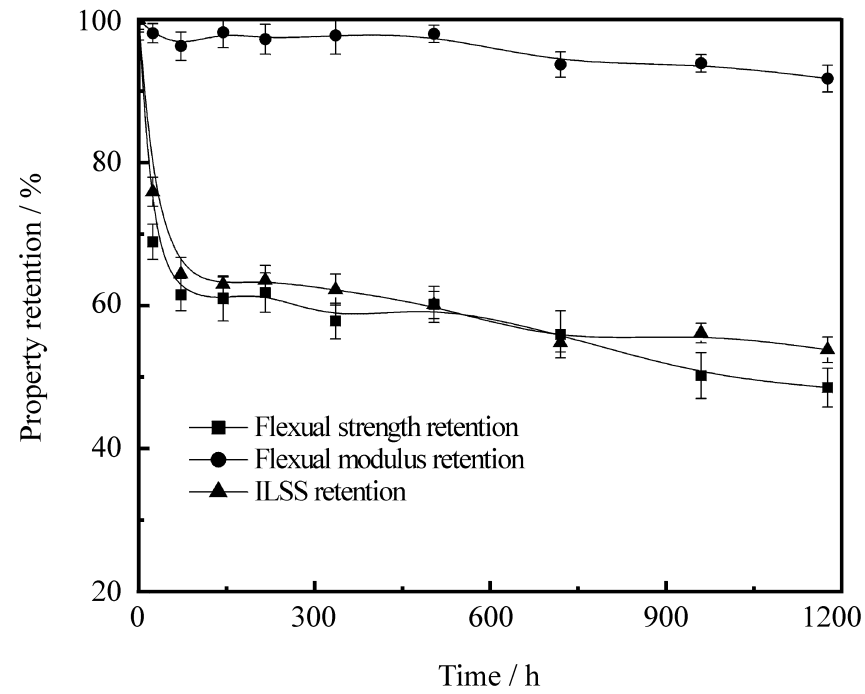


图 2 CF/VE 拉挤复合材料静态力学性能保留率与浸泡时间的关系

Fig. 2 Mechanical property retentions of the pultruded CF/VE composite versus immersion time

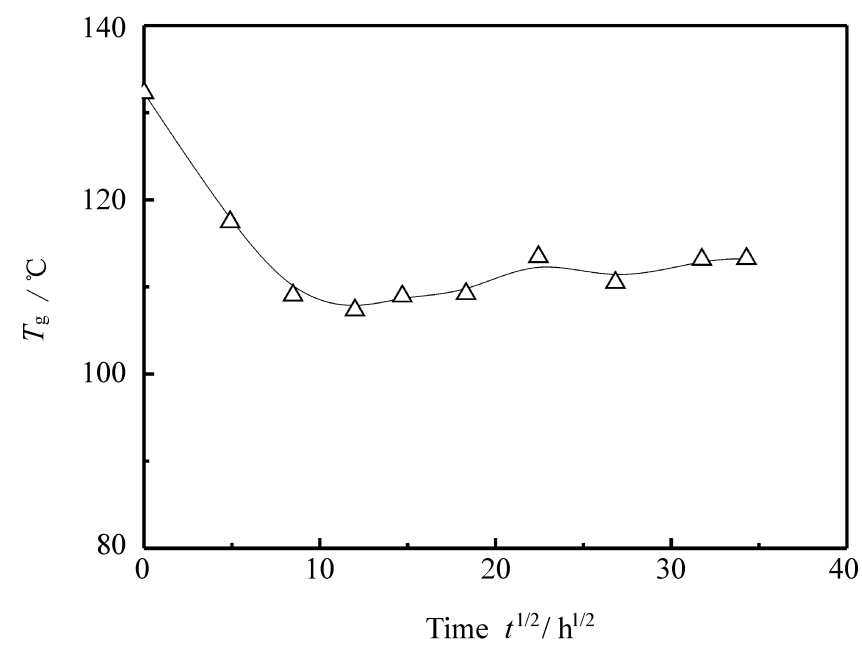


图 3 CF/VE 拉挤复合材料的玻璃化转变温度(T_g)与浸泡时间的关系

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

复合材料的 T_g 与浸泡时间的关系示于图 3。

从图中可以看出, 浸泡初期 T_g 下降较快, 吸湿趋于饱和时达最小值, 而后随浸泡时间的延长, T_g 略有升高。这是因为, 水分子扩散进入树脂基体使基体大分子溶胀, 分子之间距离增大, 破坏了分子链间的范德华力和氢键, 使分子链的运动能力增强, 导致 T_g 下降。随着吸湿量的增加, 链间结合力的破坏程度增加, 因此, T_g 下降明显。除了上述作用外, 进入复合材料的水还可能与树脂基体分子链间形成氢键, 如图 4 所示。进入复合材料中的水与树脂基体主要以图 4(a)方式结合, T_g 的下降也主要是以这种方

式结合的水所致,此种结合的活化能较低,将试样在正常的脱水温度下重新干燥即可将这部分水除去;而以图 4(b)方式结合的水含量较少,但随着浸泡时间的增长其含量增加,这部分水的存在可能导致分子链间二次交联,使基体交联密度提高,从而 T_g 略有升高。图 4(b)所示的结合方式活化能较高,这部分水一般不易除去,一些文献报道均表明不易将吸湿试样完全干燥[11~13]。

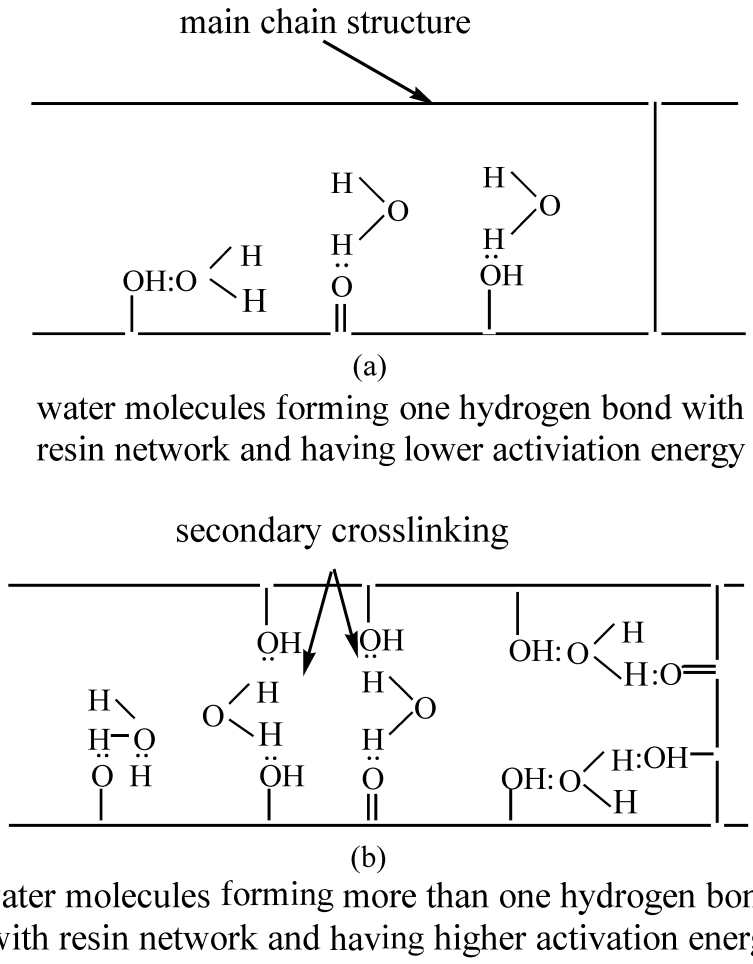


图 4　水与乙烯基酯树脂间可能形成的结合

Fig. 4　Possible bonding between water molecules and vinylester resin

图 5 为未浸泡、浸泡 1176 h、浸泡 1176 h 又重新干燥复合材料试样的动态力学性能测试结果。与未浸泡的试样一样,浸泡 1176 h 又重新干燥试样的 DMTA 温度谱中只有一个较宽的玻璃化转变区,且两者 T_g 基本相同,表明浸泡过程中树脂基体未发生水解反应。这是由于乙烯基酯树脂中酯基受甲基保护,不易水解。而浸泡 1176 h 试样的 DMTA 温度谱中分别在 113℃和 142℃附近有两个 T_g 峰。由于树脂基体与增强纤维间存在多种结合力,界面区域分子链的运动能力较低,所以在 DMTA 图上应该有一个界面相的玻璃化转变温度,但该玻璃化转变温度与基体的玻璃化转变温度相差较小,导致两峰叠加在一起,峰宽变宽。因此,未浸泡试样只有一个较宽的转变区,存在一个 T_g。但是,当复合材料吸水时,水

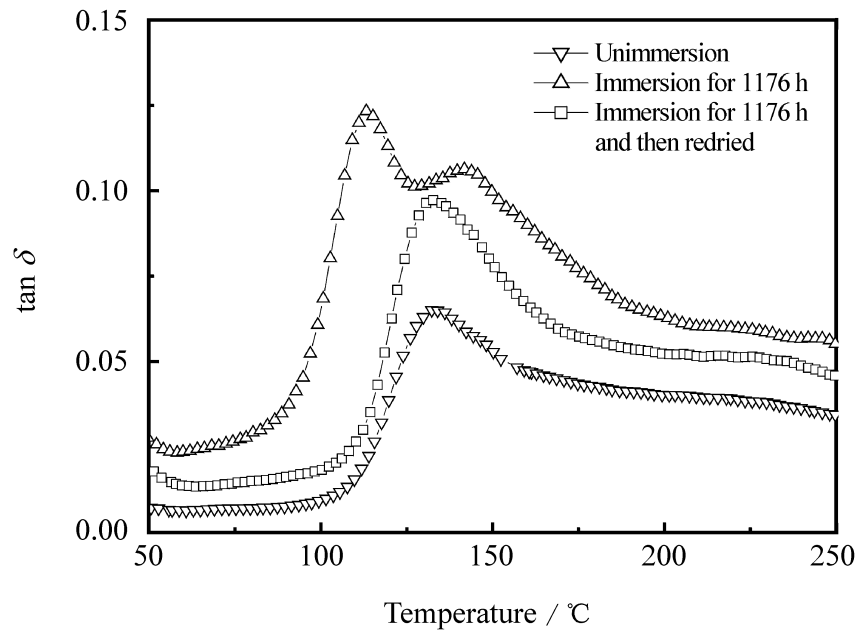


图 5　浸泡前后 CF/VE 拉挤复合材料的 DMTA 力学损耗温度谱

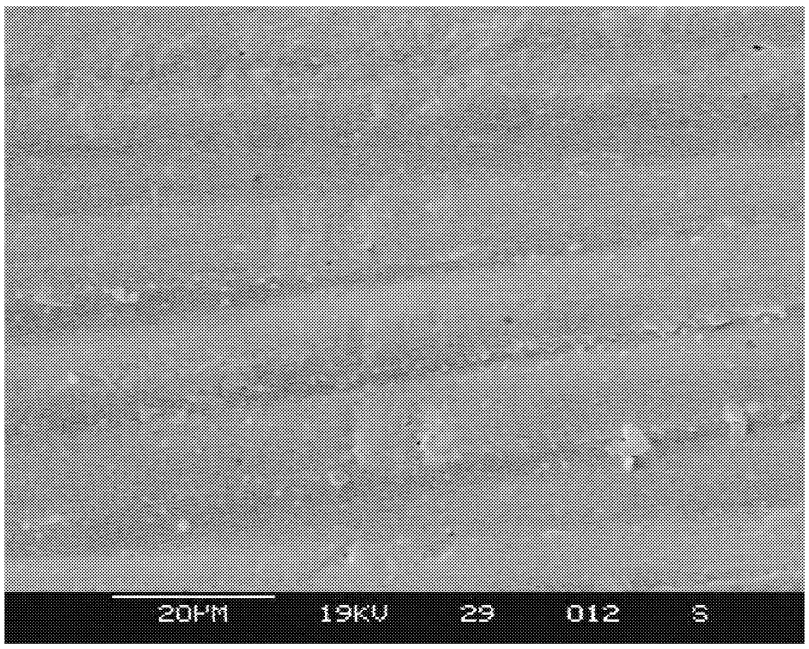
Fig. 5　DMTA tanWthermalgraphs of the as-received and immersed pultruded CF/VE composite

分优先进入树脂主体而不是界面区的树脂网络内[9],由于界面处分子链的活动性差,界面区内树脂的吸湿量低于主体树脂,水的优先进入使不同区域内分子链的活动能力差别增大,当差别至一定程度时,则在 DMTA 图上出现如图 5 所示的两个独立的 T_g 峰,约 113℃处的主峰为复合材料中主体树脂的 T_g,142℃左右的小峰为界面区树脂的 T_g。

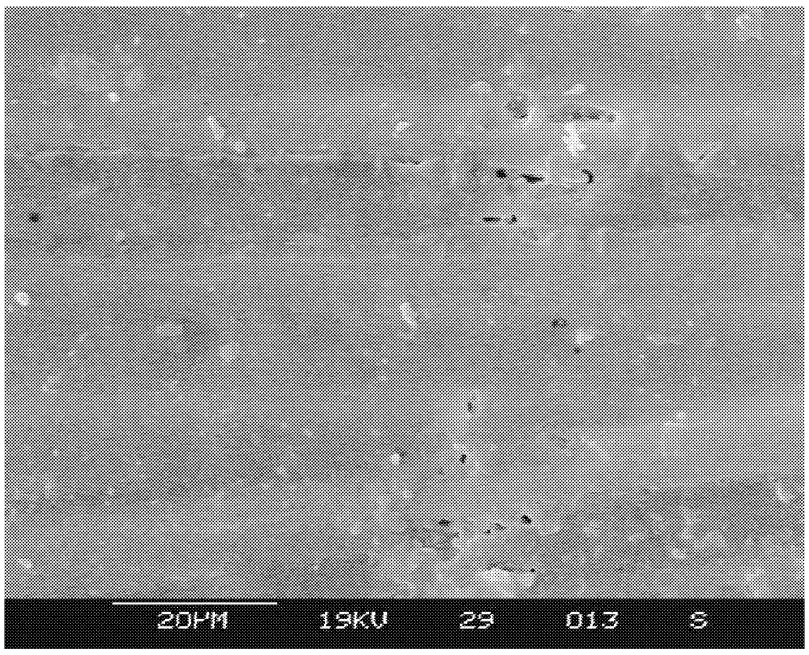
2.4　湿热环境对 CF/VE 拉挤复合材料表面和断口形貌的影响

图 6 为浸泡 1176 h 前后复合材料表面的 SEM 照片。复合材料在成型过程中不可避免地存在一些缺陷,如孔洞等。未浸泡试样的表面缺陷很少,浸泡 1176 h 后,复合材料表面的孔洞变大、产生了裂缝并有部分基体破裂,这些形貌变化为材料吸湿所致,并为水分进入复合材料内部提供了新的途径,增加了复合材料的吸湿量,引起材料性能的下降。

图 7 为浸泡前后复合材料弯曲断面的电镜照片,浸泡前的试样断口平整,纤维与基体之间粘结良好,无纤维拔出现象;浸泡后纤维与树脂间存在界面裂缝,有脱粘和纤维拔出现象发生,且拔出的纤维表面光滑,未有树脂粘附,表明纤维与树脂基体间的界面粘合因吸水遭到破坏,从而引起了复合材料层间剪切强度的下降。这是由于复合材料吸湿后,进入其中的水会使树脂基体发生溶胀,降低基体强度,并会对纤维产生一个剪应力,当这种剪应力大于界面粘结力时,引起界面脱粘破坏,不能有效传递应力。另外,水渗入界面相上的微裂纹,会促进界面裂纹的增



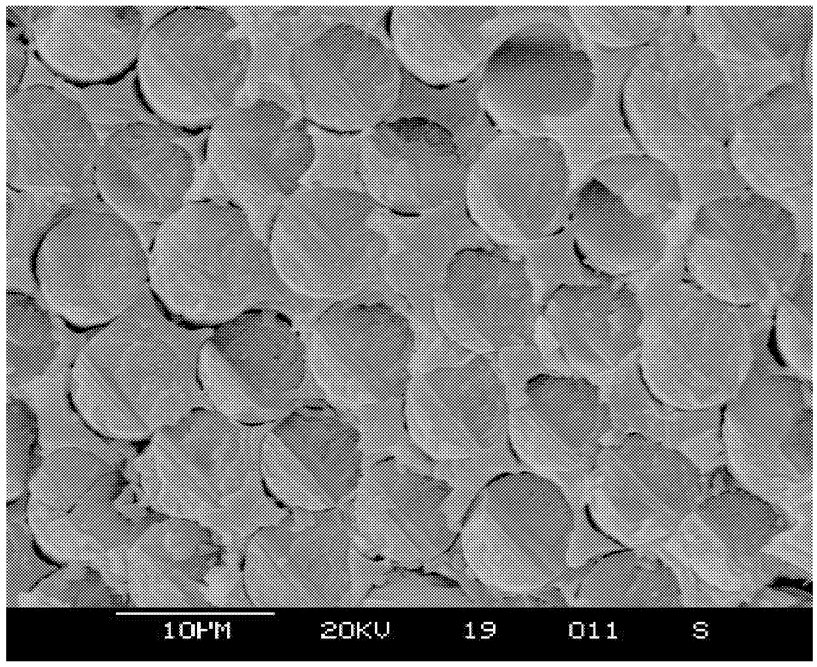
(a) As - received



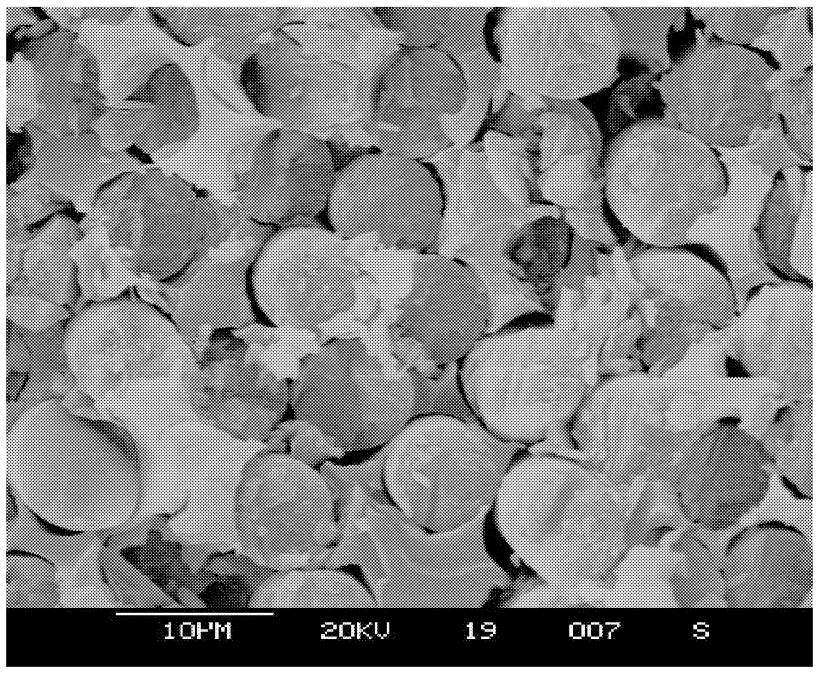
(b) Immersed for 1176 h

图 6 浸泡前后 CF/VE 拉挤复合材料表面的电镜照片

Fig. 6 SEM photographs of the as-received and immersed pultruded CF/VE composite surfaces



(a) As - received



(b) Immersed for 1176 h

图 7 浸泡前后 CF/VE 拉挤复合材料弯曲断面的电镜照片

Fig. 7 SEM photographs of the flexural fracture surfaces of the pultruded CF/VE composite

长，从而引起界面形貌的变化。

3 结 论

(1) 抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在 95℃蒸馏水中的吸湿符合 Fick 第二定律，平衡含湿量 M_m 约为 1.046%，扩散系数 D 为 2.233×10^{-6} mm^2/s。

(2) 浸泡初期，复合材料的弯曲强度和层间剪切强度均迅速下降，随着吸湿达饱和，其弯曲强度和层间剪切强度下降平缓，趋于稳定值，浸泡 1176 h 后，弯曲强度和层间剪切强度的最终保留率分别约为 49% 和 54%；弯曲模量在整个浸泡过程中变化不大。

(3) 浸泡初期，复合材料的 T_g 下降较快，吸湿趋于饱和时达最小值，而后随浸泡时间的延长 T_g 略有升高，这是由于水与树脂基体间的不同结合状态所致。

(4) DMTA 及 SEM 结果表明，复合材料的性能变化是由基体塑化、界面脱粘以及基体、界面的形貌变化引起的，未发生化学老化现象。

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] 过梅丽，阳 芳，范欣愉，等. 聚合物基复合材料的湿扩散参数研究[J]. 复合材料学报，2001，18(1)：34- 37.

[3] Abeysinghe H P，Edwards W，Pritchard G，et al. Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions[J]. Polymer，1982，23(12)：1785.

[4] Pomies F，Carlsson L A. Analysis of modulus and strength of dry and wet thermoset and thermoplastic composites loaded in transverse tension[J]. Journal of Composite Materials，1994，28(1)：22- 35.

[5] Roy R，Sarkar B K，Bose N R. Effects of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced vinylester resin composites[J]. Bulletin of Material Science，2001，24(1)：87- 94.

[6] 于运花，王成忠，杨小平，等. 碳纤维/乙烯基酯树脂拉挤复合

材料基体固化体系的研究[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(3): 28- 31
[7] 王成忠, 于运花, 杨小平, 等. 碳纤维/乙烯基酯树脂拉挤复合材料界面性能研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 68- 72.
[8] Shen C H, Springer G S. Moisture absorption and desorption of composite materials [J]. Journal of Composite Materials, 1976, 10(1): 2- 20.
[9] Mijovic J, Lin K F. The effect of hygrothermal fatigue on physical/mechanical properties and morphology of neat epoxy resin and graphite/epoxy composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(6): 2527- 2549.
[10] 王玉林, 万怡灶, 陈桂才, 等. 三维编织碳纤维/环氧复合材料的吸湿特性及外应力的影响[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 101- 105.
[11] Moy P, Karasz F E. Epoxy-water interactions [J]. Polymer Engineering and Science, 1980, 20(4): 315- 319.
[12] Zhou J M, Lucas J P. Hygrothermal effects of epoxy resin I: The nature of water in epoxy [J]. Polymer, 1999, 40(20): 5505- 5512.
[13] Antoon M K, Koenig J L. Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 1981, 19(10): 1567- 1575.

(上接第 78 页)

6. 注意冠词用法, 不要误用, 滥用或随便省略冠词。

7. 避免使用一长串形容词或名词来修饰名词, 可以将这些词分成几个前置短语, 用连字符连接名词组, 作为单位形容词(一个形容词)。

如应用 The chlorine-containing propylene-based polymer of high meld index.

代替 The chlorine containing high melt index propylene based polymer.

8. 尽量用主动语态代替被动语态; (?)

9. 尽量用简短、词义清楚并为人熟知的词;

10. 慎用行话和俗语;

11. 语言要简练, 但不得使用电报型语言;

如 Adsorption nitrobenzene on copper chromite investigation.

应为 Adsorption of nitrobenzene on copper chromite was investigated.

12. 文词要纯朴无华, 不多姿多态的文学性描述手法;

13. 组织好句子, 使动词尽量靠近主语; 例如:

不用: The decolorization in solutions of the pigment in dioxane, which were exposed to 10 hr of UV irradiation, was no longer irreversible.

而用: When the pigment was dissolved in dioxane, decolorization was irreversible after 10hr of UV irradiation.

14. 删繁从简;

如用 increased 代替 has been found to increase

用 the results show 代替 from the experimental results, it can be concluded that

15. 文摘中涉及其他人的工作或研究成果时, 尽量列出他们的名字及文献出处;

16. 文摘词语拼写, 用英美拼法都可以, 但在每篇文章中须保持一致。

17. 文摘中不能出现"图××"、"方程××"和"参考文献××"等句子。

其它几点注意事项:

1. 不要用 home made 表示"国产"这个概念, home made 实际上表示的是"家庭制造"这一概念。

2. 如果不会引起误解, 可数名词尽量用复数。

3. 注意中英文不同的表达方法。不要简单地逐字直译。例如, 不要将 because 放在句首表达"因为"这一概念, because 表示原因语气用在文摘中过强。不要用"XX are analyzed and studied(discussed)"。来直译"分析研究(讨论)"这一中文概念。用"XX are analyzed"就可以了。尽量不要使用 not only…but also 直译中文"不但"…"而且"这一概念, 用 and 就行了。

(三). 文摘中的特殊字符

特殊字符主要指各种数学符号、上下脚标及希腊字母, 它们无法直接输入计算机, 因此都需转成键盘上有的字母和符号。Ei 对此有专门规定。希望在文摘中尽量少用特殊字符及由特殊字符组成的数学表达式。因为它们的输入极为麻烦, 而且极易出错, 影响文摘本身的准确性和可读性, 应尽量不用, 改用文字表达或文字叙述. 更复杂的表达式几乎难以输入, 应设法取消。

(四). 缩写字及首字母缩写词(Abbreviations and Acronyms)

对那些已经为大众所熟悉的缩写词, 如 radar、laser、CAD 等, 可以直接使用。对于那些仅为同行所熟悉的缩略语, 应在题目、文摘或键词中至少出现一次全称。

复合材料学报编辑部

孙丽娟