复合材料学报 第19卷 第6期 12月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 6 December 2002

文章编号: 1000-3851(2002)06-0101-05

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

王玉林, 万怡灶, 陈桂才, 周福刚, 成国祥
(天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 采用真空浸渍法制备了三维编织碳纤维增强环氧树脂(C_{3D}/ER)复合材料,研究了该复合材料的吸湿特性及外应力的影响。讨论了应力对C_{3D}/ER复合材料吸湿行为的作用机理。结果表明,与环氧树脂不同,C_{3D}/ER复合材料的吸湿行为不能用Fick第二定律描述。外应力可加速吸湿初期复合材料的吸水和力学性能的下降,但可降低复合材料平衡吸湿量和最终力学性能的下降幅度。分析表明,吸湿过程中C_{3D}/ER复合材料力学性能的高低取决于其吸湿量的大小。

关键词: 三维编织碳纤维; 复合材料; 吸湿特性; 外应力
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

MOISTURE ABSORPTION BEHAVIOR OF 3-D CARBON-FIBER-EPOXY COMPOSITES AND EFFECT OF EXTERNAL STRESS

WANG Yulin, WAN Yizao, CHEN Guicai, ZHOU Fugang, CHENG Guoxiang
(College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Three-dimensionally (3-D) braided carbon fiber reinforced epoxy resin (C_{3D}/ER) composites were produced by vacuum impregnation technique. The present study is carried out in order to determine the water absorption characteristics of the 3D composites. In addition, the influences of the external load on the water uptake and changes in the flexural, shear and impact strengths were also determined as a result of moisture absorption. The kinetics of moisture absorption by the stressed and unstressed composites, as well as the unreinforced epoxy resin, was determined for the absorption at 37 ℃±0.5 ℃. The results show that the C_{3D}/ER composites exhibited a complicated absorption behavior. In contrast to the epoxy resin, the absorption behavior of the C_{3D}/ER composite could not be described by using Fick's law of diffusion. The results clearly demonstrate the contribution of the external stress to the water absorption behavior and changes in mechanical properties. The external stress was found to increase the moisture content and mechanical properties reduction at earlier stages. At later stages, a contrary trend was observed. It is concluded that the mechanical properties are proportional to their moisture content for the C_{3D}/ER composites. Mechanisms were proposed to interpret these experimental phenomena.

Key words: three-dimensionally braided; carbon fiber; composite; moisture; external stress

三维编织结构复合材料是近期发展起来的一种新型高性能复合材料。与平面编织物相比,三维立体编织物显著提高了相应复合材料厚度方向的力学性能。由于其结构的整体性,克服了传统层板复合材料易分层、面内剪切和层间剪切强度低的缺点,使之同时具有抗分层、抗损伤、低的缺口敏感度和高的断裂韧性等一系列优异的力学性能。三维编织复合材料起初主要应用于军用航空、航天领域,如今已扩展到

收稿日期: 2001-03-19; 收修改稿日期: 2001-04-23
基金项目: 教育部博士点专项基金(No. 99005606); 天津市自然科学基金资助项目(No. 993602211)
作者介绍: 王玉林(1941-),男,教授,研究方向: 生物复合材料等; 万怡灶(1964-),男,博士,副教授,研究方向: 生物复合材料等。
通讯作者: 王玉林, E-mail: ylwang@tju.edu.cn

机械、化工、交通、纺织等许多工业部门,例如自行车三角架、轮船外壳、压力容器、工字梁等[1]。尽管对三维编织复合材料的许多力学性能如压缩、拉伸、扭转和疲劳等进行了较深入的研究[2~4],然而对其在湿热条件下的吸湿行为却少有报道。实际上,对长或短纤维复合材料的研究已表明,复合材料在使用和储存过程中都不可避免要与湿热环境相遇,使其性能出现不同程度的变化。对应用日益广泛的三维编织复合材料来说,其吸湿特性也至关重要。因此,研究其吸湿行为及其力学性能的稳定性具有重要的学术与应用价值。

本文中对广泛使用的三维编织碳纤维增强环氧树脂(C_{3D}/ER)复合材料的吸水规律、水对复合材料力学性能的影响以及外加应力的影响进行了探索性研究,旨在为该材料在湿热环境下的使用提供实验依据。

1　材料制备及实验方法

1.1　原　料

基体材料为增韧 618 环氧树脂,采用酸酐类固化剂,其含量为 38 wt%。增强体为 PAN 基碳纤维,由吉林碳素厂提供(e= 2800 MPa, E= 200 GPa, d= 1.75 g/cm^3, d= 6~8 μm);四步法 1×1 碳纤维三维编织体由天津工业大学提供。

1.2　复合材料的制备

C_{3D}/ER 复合材料的制备参照文献[1]采用真空浸渍法:先将基体加热至 70℃进行真空脱气处理,与此同时,铺有三维织物的模具也在同样条件下抽真空,随后依次进行真空浇注和固化(90℃/2h+140℃/3h),固化过程中给浇注体施加一个恒定的压力。复合材料的纤维体积分数为 46%,孔隙率约为 5%。环氧树脂试样亦采用真空浇注法,固化过程中不施加压力。

1.3　吸水实验

将复合材料试样分为两组,一组试样直接置于 37 ℃±0.5 ℃的蒸馏水中浸泡,另一组试样在浸泡的同时用自制的应力模拟器施加 120 MPa 的弯曲应力,环氧树脂试样的吸水实验不施加外应力。每隔一定时间从每组试样中取出 3~5 件,吸去表面的水分后用精度为 0.1 mg 的 TG328-A 型分析天平称重。吸水/湿率(M_t)按下式计算:

$$M_t = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \qquad (1)$$

式中,m_0 和 m 分别为干态和湿态下试样的重量。

1.4　力学性能测试

力学性能(弯曲强度、剪切强度和冲击强度)的测试均参照国标进行,具体方法与文献[2]完全相同,所用试样从长为 250 mm 的样品切割得到;吸湿试样在测试前用滤纸快速吸去表面的水分,然后立即在室温下按与干态试样相同的条件进行力学性能测试,每一数据至少为 5 件试样的平均值。

2　实验结果与分析

2.1　C_{3D}/ER 复合材料的吸湿特性

环氧树脂及 C_{3D}/ER 复合材料试样的吸湿曲线如图 1 所示。比较复合材料(不加应力)与环氧树脂的吸湿行为可知,二者吸湿率随时间变化的规律相似,但前者的平衡吸湿率低于后者,这是由碳纤维不吸湿的特性所导致的。理论上,聚合物复合材料的吸湿率($M_{t,c}$)可由相应基体的吸湿率($M_{t,m}$)获得[3]

$$M_{t,c} = M_{t,m} \times W_m \qquad (2)$$

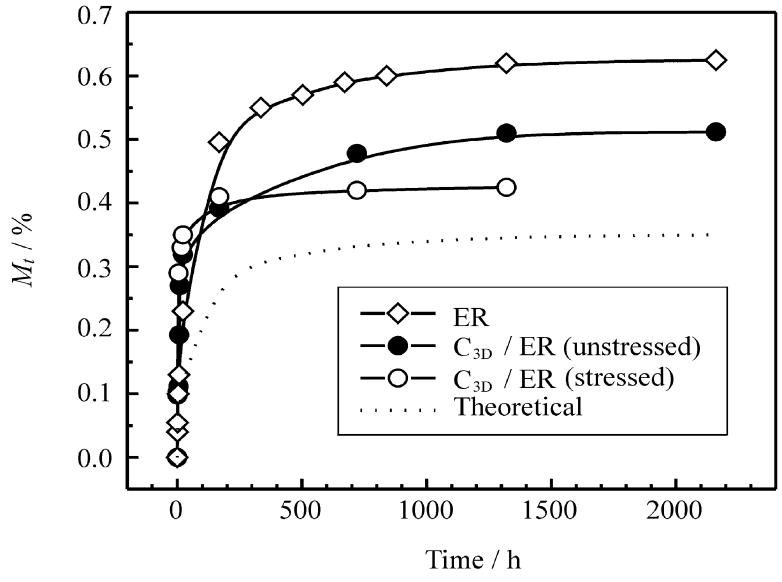


图 1　加应力与未加应力 C_{3D}/ER 复合材料的吸湿曲线

Fig. 1　Moisture absorption curves of the stressed and unstressed C_{3D}/ER composites

式中 W_m 为复合材料中基体的重量百分数。由式(2)获得的 C_{3D}/ER 复合材料理论吸湿曲线(虚线)示于图 1。可见,吸水率的实验值均高于其理论预测值,其偏差约为 30%。复合材料偏高的吸水率主要是由其界面的‘吸湿效应’所造成的[4]。此外,复合材料中的孔隙等缺陷也可能导致其实际吸水率的增加。

图 1 表明,不同条件下复合材料试样的吸湿曲线相近。即,初期吸水率快速增加,后期减缓,并最终达到饱和。这似乎是聚合物复合材料的一般性特征。但比较后发现两曲线存在差异。初期,加应力复合材料试样的吸水率高于未加应力试样,但后期的结果

正好相反; 此外, 前者的饱和(平衡)吸湿率低于后者, 而且在更短的时间内达到吸湿饱和状态。

为了对 C_{3D}/ER 复合材料的吸湿行为进行理论分析, 引入 Fick 扩散定律。一般而言, 聚合物复合材料的吸湿行为可用 Fick 第二扩散定律进行描述, 即

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\cdot \exp\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2} \quad (3)$$

式中: M_t 和 M_m 分别为 t 时刻的吸水率和饱和吸水率, D 是扩散系数, h 为试样厚度。

在吸湿初期, 方程(3)可写成

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

进一步可表示为

$$M_t = kt^{1/2} \quad (5)$$

式中 k 为与扩散系数有关的吸湿速率常数。

一般以初期 $M_t \sim t^{1/2}$ 曲线是否存在线性关系判断吸湿行为是否符合 Fick 定律。环氧树脂、加应力与未加应力复合材料试样吸湿初期的 $M_t \sim t^{1/2}$ 曲线示于图 2。可以发现, 环氧树脂的 $M_t \sim t^{1/2}$ 曲线可用直线拟合, 表明其吸湿行为可用 Fick 扩散定律表达; 而两种复合材料试样的 M_t 与 $t^{1/2}$ 之间均非线性关系, 表明 C_{3D}/ER 复合材料的吸湿行为不可用 Fick 定律描述, 且与 Fick 定律预测的结果存在较大的偏差。这一结果与单向纤维复合材料的结果相反。例如, Woo 和 Piggott 发现单向碳纤维/环氧树脂复合材料的吸湿行为遵从 Fick 定律[5]; 单向玻璃纤维/环氧、石墨纤维/环氧和 Kevlar/环氧复合材料的吸湿行为也都满足 Fick 定律[6]。由于环氧树脂复合材料的吸湿过程非常复杂, 而且许多因素(如分子松弛、不完全固化、化学改性、物理损伤等)都可能导致与 Fick 模型的偏差[7, 8]。C_{3D}/ER 复合材料与单向纤维复合材料纤维结构的差异可能导致了与 Fick 模型的偏差, 这是由于与单向复合材料相比, C_{3D}/ER 复合材料纤维的三维网络结构改变了水分子扩散的途径。C_{3D}/ER 复合材料过高的孔隙率(～5%)可能是导致偏差的另一个原因, 因为孔隙的存在会使吸湿过程变得更加复杂[9], 但确切的机制还有待于进一步的研究。

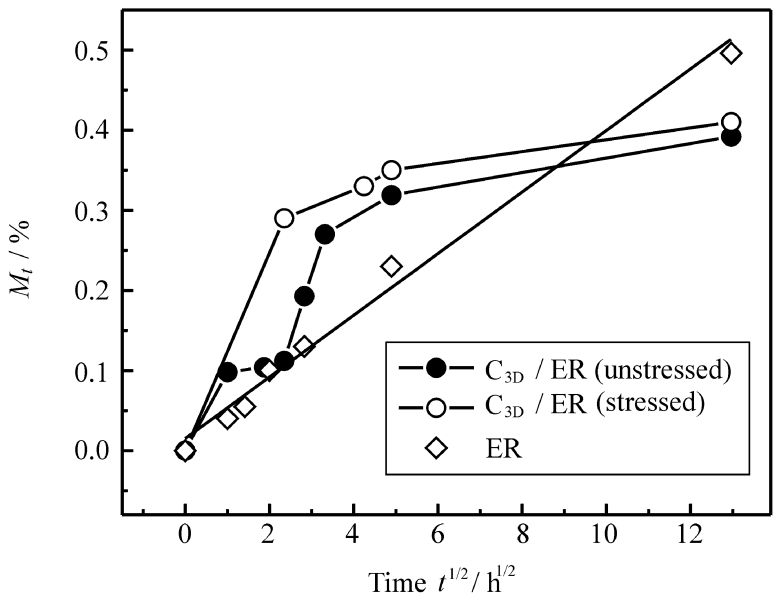


图 2 加应力与未加应力 C_{3D}/ER 复合材料的 $M_t \sim t^{1/2}$ 曲线

Fig. 2 M_t vs. $t^{1/2}$ curves of the stressed and unstressed C_{3D}/ER composites

2.2 吸湿对 C_{3D}/ER 复合材料力学性能的影响

吸湿过程中 C_{3D}/ER 复合材料力学性能的变化规律如图 3 所示。图 3 表明, 随着浸渍时间的延长, 加应力与未加应力复合材料的力学性能都明显下降, 而且下降的趋势正好与吸水率增加的趋势对应。同样与吸湿曲线对应的是, 初期加应力复合材料试样力学性能的下降幅度高于未加应力的试样; 但在吸湿后期, 前者力学性能下降的幅度低于后者。吸湿 55 天后, 加应力复合材料弯曲强度、剪切强度和冲击强度分别下降了 18.5%、23.9% 和 15%, 而未加应力复合材料的相应值分别为 23.5%、28.5% 和 19.6%。可见, 外应力虽使初期力学性能下降的速度加快, 但却使最终其力学性能高于未加应力的复合材料。从最终的结果看, 外应力可抑制 C_{3D}/ER 复合材料力学性能的下降。

3 讨 论

聚合物复合材料的吸湿过程由基体吸湿和界面吸湿两个过程组成[10]。在基体的吸湿过程中, 水分子首先进入基体内的自由体积空间或孔隙、裂纹等缺陷形成的孔洞; 与此同时, 基体吸湿还会导致新孔隙和裂纹的产生[11, 12]。水分子除了扩散进入基体之外, 还会在“毛细作用”下沿界面快速渗透扩散, 并与界面上的极性基团形成范德华键和氢键, 破坏纤维与基体间的键合作用, 水分子还可使界面上的化学键水解, 这些都削弱了界面的粘结作用, 并导致脱粘, 形成界面孔隙, 从而使界面结合强度降低, 这已被许多研究者的结果所证实[13]。

我们认为, 外加应力对 C_{3D}/ER 复合材料上述两个吸湿过程均有影响。首先, 如上所述, 由于吸湿可导致新孔隙和裂纹的形成, 而外加应力有助于基体中裂纹的形成与扩展, 我们称之为“应力开裂”机

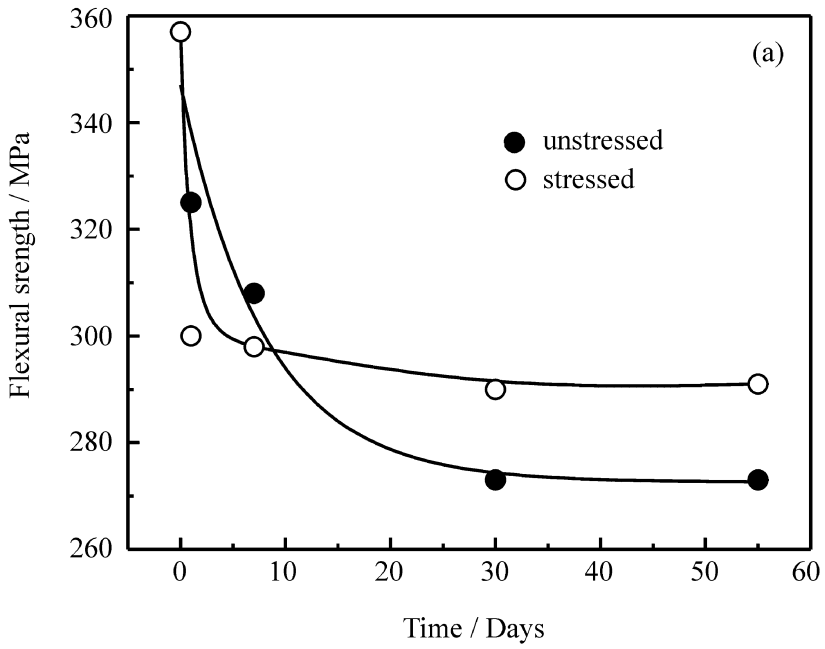


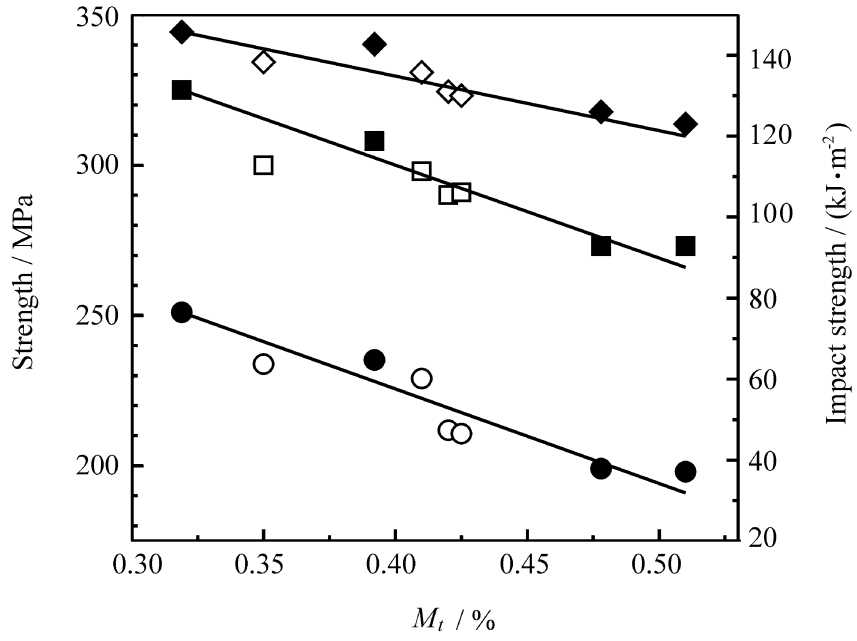
图 3　吸湿过程中 C_{3D}/ ER 复合材料力学性能的变化

Fig. 3　The variations of mechanical properties with immersion time for the C_{3D}/ ER composites

制。其次,更为重要的是,推动界面吸湿的“毛细作用”会因外加应力的作用而加强[14],最终导致界面脱粘速度的加快,可称之为“应力诱发脱粘”机制。这两种机制都可导致吸湿前期加应力试样的吸湿率高于未加应力试样。

吸湿后期相反的结果表明其机制发生了变化。大量研究表明,吸水将促使环氧树脂基体的塑化,这种“增塑效应”随吸湿时间的延长而变得明显。因此,可以认为,在吸湿后期,基体的“增塑效应”起了主导作用。“增塑”降低了基体的屈服强度,从而导致“应力尖端钝化”现象。裂纹尖端的“钝化”可阻止复合材料对水的吸收[15],结果加应力试样在吸湿后期具有更小的吸湿率,并在更短的时间达到吸湿平衡。

由图 2、图 3 的结果可知,C_{3D}/ ER 复合材料力学性能下降的规律恰好与吸湿率增加的规律相对应,进一步的研究发现,复合材料力学性能值的大小是由吸湿率的大小决定的。两种复合材料的吸湿率与力学性能的对应关系总结于图 4 中。从图 4 的结果可以看出,两种复合材料的弯曲强度、剪切强度和冲击强度几乎随吸湿率的增加而线性下降,这种线性关系几乎与外应力存在与否无关。这表明,加应力与未加应力复合材料试样力学性能的大小主要由其吸湿率的大小所决定,即外应力主要通过改变复合材料的吸水率来影响其吸湿后的力学性能。



(Square—Flexural strength, Circle—Shear strength, Diamond—Impact strength; Solid—Unstressed, Open—Stressed)

图 4　吸水率与 C_{3D}/ ER 复合材料力学性能间的关系

Fig. 4　Relationship between moisture content and mechanical properties for the C_{3D}/ ER composites

4　结　论

(1) 与基体环氧树脂不同,C_{3D}/ ER 复合材料吸水行为不可用 Fick 扩散定律描述。

(2) 由于“应力开裂”和“应力诱发脱粘”作用,外应力加大了吸湿初期 C_{3D}/ ER 复合材料的吸水率;在后期,由于应力促使“应力尖端钝化”,使加应力 C_{3D}/ ER 复合材料的吸湿率低于未加应力者;外应力还缩短了 C_{3D}/ ER 复合材料的吸湿饱和时间。

(3) 吸湿过程中 C_{3D}/ER 复合材料力学性能的高低是由其吸湿率的大小决定的,这使加应力 C_{3D}/ER 复合材料吸湿初期力学性能的下降速率高于未加应力者,而后期正好相反,并最终使加应力复合材料的力学性能值高于未加应力者。

参考文献:

[1] Chou S, Chen H C, Chen H E. Effect of weave structure on mechanical fracture behavior of three-dimensional carbon fiber fabric reinforced epoxy resin composites [J]. Compos Sci Technol, 1992, 45: 23- 35.

[2] Wan Y Z, Wang Y L, Wang Z R, et al. C_{3D}/PLA composite—— a promising material for osteosynthesis devices [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 1207- 1210.

[3] Chou S, Chen H C, Wu C C. BMI resin composites reinforced with 3D carbon-fibre fabrics [J]. Compos Sci Technol, 1992, 43: 117- 128.

[4] Zimmerman M, Parsons J R, Alexander H. The design and analysis of a laminated partially degradable composite bone plate for fracture fixation [J]. J Biomed Mater Res, 1987, 21: 345-361.

[5] Woo M S W, Piggott M R. Water absorption of resins and composites, part Ⅱ: Diffusion in carbon and glass reinforced epoxies [J]. J Compos Technol Res, 1987, 9: 162- 166.

[6] Gopalan R, Rao R M V G K, Murthy M V V, et al. J Reinforced Plastics Compos, 1986, 5: 51- 61.

[7] Wang T C, Broutman L J. Moisture diffusion in epoxy resins, part I: Non-fickian sorption processes [J]. Polym Sci Eng, 1985, 25: 521- 528.

[8] Zhou J M, Lucas J P. Effects of water on a graphite/epoxy composite [J]. J Thermoplastic Compose Mater, 1996, 9: 316-328.

[9] Buehler F U, Seferis J C. Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials [J]. Composites, 2000, 31A: 741- 748.

[10] Chateauminois A, Vincent L, Chabert B. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis [J]. Polymer, 1994, 35: 4766- 4774.

[11] Kaushal S, Tankala K, Rao R M V G K. Some hygrothermal effects on the mechanical behaviour and fractography of glass-epoxy composite with modified interface [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 6293- 6299.

[12] Schutte C L. Environmental durability of glass-fiber composites [J]. Mater Sci Engin, 1994, 137 R: 265- 324.

[13] Komai K, Minoshima K, Shiroshita S. Hygrothermal degradation and fracture process of advanced fibre-reinforced plastics [J]. Mater Sci Engin, 1991, 143A: 155- 166.

[14] Marom G, Broutman L J. Moisture in epoxy resin composites [J]. J Adhesion, 1981, 12: 153- 164.

[15] Lundgren J E, Gudmundson P. Moisture absorption in glass-fiber/epoxy laminates with transverse matrix cracks [J]. Compos Sci Technol, 1999, 59: 1983- 1991.