复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 33 卷 第 7 期 7 月 2016 年
Vol. 33 No. 7 July 2016

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20151022.002

T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料自然老化性能与机制

张代军，刘刚，包建文*，唐邦铭，钟翔屿，陈祥宝
（中航工业复合材料技术中心，北京航空材料研究院，先进复合材料重点实验室，北京 100095）

摘　要： 为验证复合材料的耐久性，对 T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料经自然老化后的微观形貌、表面元素含量、热性能与力学性能等进行了研究。结果表明：在光氧老化与热氧老化的共同作用下，T700 碳纤维增强 EP-A 环氧树脂基(T700/EP-A)复合材料表层树脂将发生老化降解，并且随自然老化时间的延长，T700/EP-A 复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低，未老化试样的玻璃化转变温度为 207 ℃，经过自然老化处理 3 年后，其玻璃化转变温度降低为 180 ℃，延长自然老化时间至 5 年时，其玻璃化转变温度进一步降低至 172 ℃。而自然老化过程对复合材料力学性能可能同时存在着增强效应与损伤效应，因此造成了 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料的不同力学性能表现出相异的变化趋势。随自然老化时间延长，T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料纵向拉伸强度表现出先升高后降低的趋势，纵向弯曲强度表现出逐渐升高的趋势，纵向压缩强度与层间剪切强度存在波动，未呈现出明显变化。

关键词： 自然老化；碳纤维复合材料；环氧树脂；力学性能；热性能分析

中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2016)07-1390-10

碳纤维增强树脂基复合材料以高比强度与比模量、优异的抗疲劳性能、耐腐蚀性能与可设计性强等特点已广泛应用于航空航天制造技术领域[1]。因此，近年来围绕着碳纤维增强树脂基复合材料的理化性能、力学性能以及成型工艺性能等方面开展了大量的研究工作。事实上，碳纤维增强树脂基复合材料在工程应用过程中，不但需要满足力学性能的要求，还需考虑其耐久性，即服役环境对碳纤维增强树脂基复合材料理化性能的影响，如温度、湿度、氧、光、微生物、力和化学介质等，这些环境因子会通过不同机制作用于碳纤维增强树脂基复合材料，导致其力学性能降低、耐温性能降低、表面及内部状态改变[2]。因此，碳纤维增强树脂基复合材料的耐老化性能引起了研究人员的广泛关注，目前主要研究方法主要包括人工加速老化与自然老化等。人工加速老化，主要针对湿热老化[3-6]、化学侵蚀老化[7-8]和紫外线加速老化[9-10]等，可在较短的周期内对碳纤维增强树脂基复合材料的老化规律进行探索。但是，碳纤维增强树脂基复合材料在使用过程中受各种环境因素作用，且不同的环境因素间存在着相互影响，许多情况下，多种环境因素协同作用的综合环境比其中任何单一环境对材料的影响都要复杂。已有研究表明，几种环境因素共同作用的试验结论并不等于其中各单一环境试验结论简单的叠加。并且，目前还未有一个完全有效的人工加速老化试验方法来真实、准确地模拟自然环境各因素的作用。因此，开展碳纤维增强环氧树脂基复合材料自然老化性能的研究更有现实意义。

美国国家航空航天局(NASA)曾对波音飞机使用的 3 种碳纤维增强树脂基复合材料在世界 6 个地区(机场)进行了长达 10 年的自然老化试验[11]，测试统计了经多年老化后碳纤维增强树脂基复合材料的层间剪切强度、弯曲强度和压缩强度保持率，这一研究结果为制定碳纤维增强树脂基复合材料的服役期提供了重要参考。国内研究人员也曾研究了 T300/4211 碳纤维增强环氧树脂基复合材料的自然老化行为，并通过半经验数学模型预测了该材料长期使用下力学性能的变化，估算碳纤维增强环氧树

收稿日期： 2015-06-26；**录用日期：** 2015-09-18；**网络出版时间：** 2015-10-22　14:57
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151022.1457.004.html
基金项目： 国家自然科学基金(51203144)
通讯作者： 包建文，博士，研究员，研究方向为树脂基复合材料。　E-mail：baojianwen@sohu.com

引用格式： *张代军，刘刚，包建文，等. T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料自然老化性能与机制[J]. 复合材料学报，2016，33(7)：1390-1399. ZHANG D J，LIU G，BAO J W，et al. Environmental aging performance and mechanism of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(7)：1390-1399 (in Chinese).*

http://fhclxb.buaa.edu.cn

脂基复合材料结构的工作寿命，为飞机构件的性能评定提供了参考依据[12]。

本文选择典型的 T700 碳纤维增强环氧树脂基复合材料，针对南海地域的自然环境，研究自然老化后，复合材料的表面微观形貌、表面元素含量、热性能与力学性能的变化规律等，以此来讨论热带海洋性气候对碳纤维增强环氧树脂基复合材料耐久性的影响。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为：预浸料环氧树脂(EP-A)，北京航空材料研究院；预浸料环氧树脂(EP-B)，北京航空材料研究院；碳纤维，牌号 T700SC-12K，日本东丽公司，简称 T700。

EP-A 树脂基体采用双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂(DGEBA)与 4,4-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(TGDDM)的混合树脂体系，固化剂采用 4,4′-二氨基二苯砜(DDS)，环氧树脂及固化剂如图 1 所示。在环氧树脂固化反应过程中，DDS 分子中的伯胺基团会与环氧基发生开环加成反应生成仲胺，再进一步与其他环氧基反应生成叔胺，最后形成交联网状结构。由于空间位阻的存在，即使按照化学计量比充分固化，所有的环氧基与固化剂分子也不可能完全发生反应。故 EP-A 树脂体系完全固化后理想的化学结构应如图 2 所示。同时，树脂体系内还含有一定量的热塑性增韧剂聚醚砜(PES)，其分子式如图 3 所示。由于选用的另 1 种树脂基体 EP-B 与 EP-A 树脂基体具有类似的化学结构，主要区别在于树脂配比存在差异，其复合材料的表面元素含量变化规律及老化机理相同，因此仅对 T700/EP-A 复合材料体系进行详尽分析。

1.2 复合材料制备

采用湿法预浸工艺分别制备 T700/EP-A 单向预浸料及 T700/EP-B 单向预浸料。将 T700/EP-A 预浸料按照[0/90]16 的铺层方式进行铺贴后，封装入真空袋内，采用热压罐成型工艺成型 T700/EP-A 复合材料单向层合板。固化工艺为：室温抽真空，真

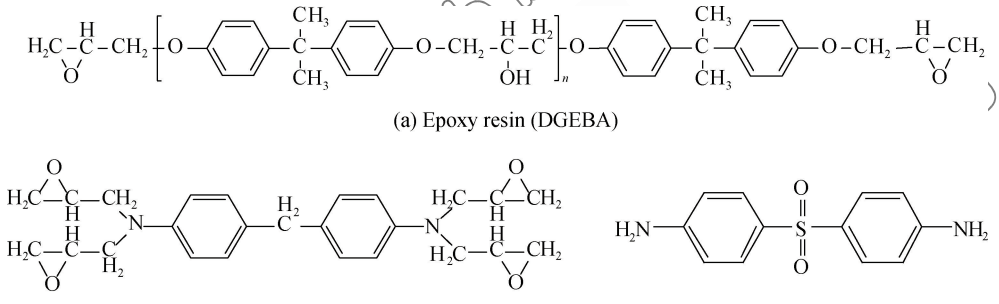


图 1 环氧树脂及固化剂

Fig. 1 Epoxy resins and hardener

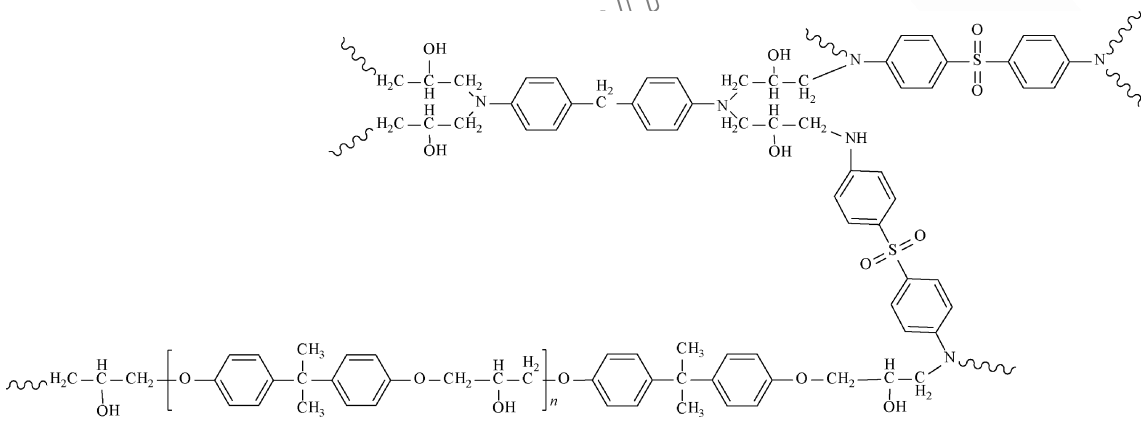


图 2 EP-A 树脂体系理想化学结构

Fig. 2 Idealized chemical structures of EP-A resin

http://hdlxb.buaa.edu.cn

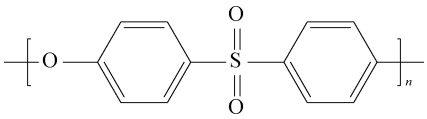


图 3　增韧剂 PES 分子式

Fig. 3　Molecular formula of toughening agent PES

空度不小于 0.095 MPa；以 0.5～2.0 ℃/min 升温速率升温至(120±5) ℃，加压 0.6 MPa，并保温 30 min；以 0.5～2.0 ℃/min 升温速率升温至(180±5) ℃，保温 120 min；自然冷却至 60 ℃以下出罐。用相同的方法制备 T700/EP-B 复合材料单向层合板。T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料单向层合板厚度为(1.80±0.05) mm，碳纤维体积分数为(60±3)%。

1.3　复合材料自然老化

复合材料自然老化场地为海南万宁自然环境试验站，试样在无应力状态下曝露，曝晒角为 45°，试样接受自然光曝晒的一面为迎光面，不接受自然光曝晒的一面为背光面，老化时间分别为 3 年与 5 年。万宁自然试验站年平均气温为 24.6 ℃，年平均相对湿度为 86%，年降水量为 1 942 mm，年日照时数为 2 154 h，年总辐射量为 4 826 MJ/m²，属于典型的高温高湿海洋大气环境[13]。

1.4　微观形貌表征与元素半定量分析

经喷金的复合材料试样在 S4800N 型扫描电子显微镜下观察表层微观形貌，通过扫描电镜附带的 X 射线能谱仪(EDS)进行复合材料表面元素半定量分析，扫描面积为 0.09 mm²。

1.5　动态热力学性能表征

采用 DMA Q800 型动态热机械分析仪测定复合材料老化试样的力学损耗因子(tan δ)，取 tan δ 曲线峰值所对应温度为玻璃化转变温度(T_g)。测试条件为：双悬臂梁弯曲模式，频率 1 Hz，温度范围室温(RT)～300 ℃，升温速率 5 ℃/min，空气气氛。

1.6　力学性能测试

复合材料试样纵向拉伸试验、纵向压缩试验、纵向弯曲试验、层间剪切试验均采用 Instron8803 材料试验机进行测试。复合材料纵向拉伸强度按 ASTM D 3039/D 3039M—14 方法[14]测试；复合材料纵向压缩强度按 ASTM D 6641/D 6641M—09 方法[15]测试；复合材料纵向弯曲强度按 ASTM D 7264/D 7264M—07 方法[16]测试；复合材料层间剪切强度按 ASTM D 2344/D 2344M—06 方法[17]测试。以上复合材料力学性能试验件每组 6 件，性能取平均值。

2　结果与讨论

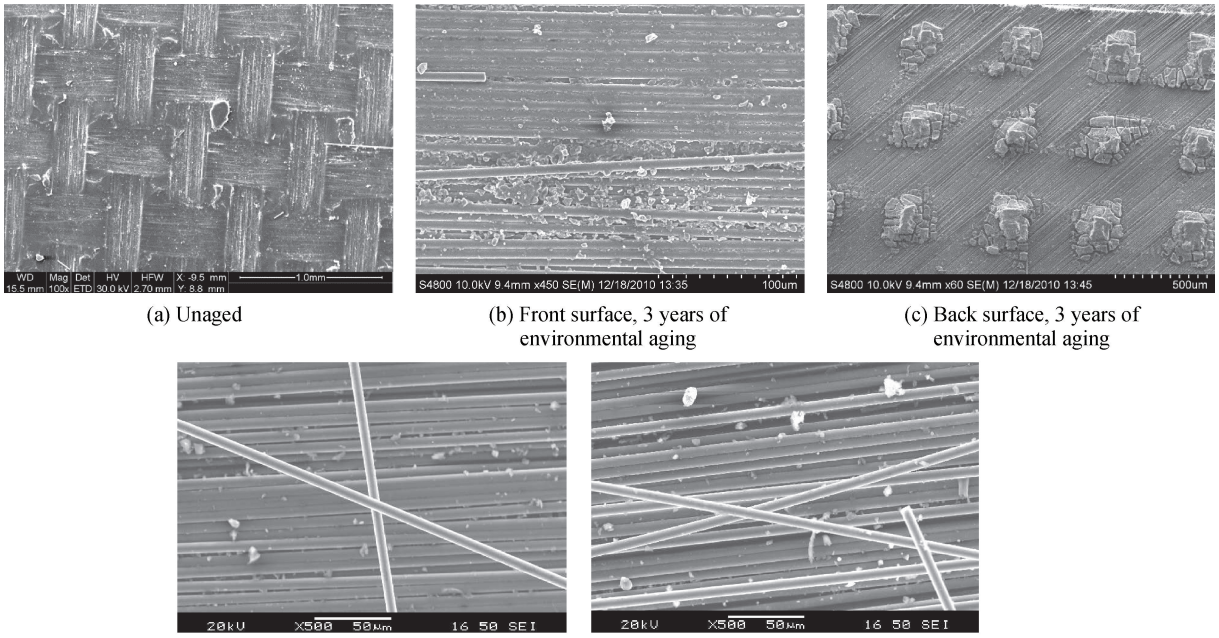
2.1　自然老化对表面微观形貌的影响

图 4 为未老化及自然老化时间分别为 3 年和 5 年的 T700/EP-A 复合材料试样表面微观形貌。由图 4(a)中可见，未老化 T700/EP-A 复合材料试样表面纹理为成型过程中脱模布留下的树脂印记，树脂基体完全覆盖纤维，未发现裸露的纤维。自然老化 3 年后，图 4(b)所示的 T700/EP-A 复合材料迎光面的表层树脂大部分发生了降解，裸露的碳纤维清晰可见，但纤维表层依然残留有少量树脂，纤维与纤维之间仍有部分树脂粘连；同时，图 4(c)所示的自然老化 3 年后 T700/EP-A 复合材料背光面的表层树脂也发生了降解，出现纤维裸露现象，但与迎光面相比较，老化试样背光面仍规则分布着未完全降解的树脂颗粒，这一现象表明 T700/EP-A 复合材料迎光面的降解程度高于背光面。自然老化 5 年后，图 4(d)所示的 T700/EP-A 复合材料迎光面与图 4(e)所示的 T700/EP-A 复合材料背光面的表层树脂几乎完全降解，碳纤维表面光滑无树脂残留，纤维与纤维之间无树脂黏连。可以确定的是，T700/EP-A 复合材料迎光面与背光面的表层树脂基体都发生不同程度的降解，迎光面降解程度高于背光面，且随着自然老化时间的延长，表层树脂的降解程度不断增加，但碳纤维并未出现明显的老化破坏。

2.2　自然老化对表面元素含量的影响及老化机制

为了进一步确定老化过程中，复合材料表面化学结构的变化，采用 EDS 对老化前后的 T700/EP-A 复合材料试样进行了表面元素半定量分析。从第 1.1 节分析的 EP-A 的化学结构来看，EP-A 树脂基体主要含有 C、O、S、N、H 元素。而 T700 碳纤维主要含有 C、N 这 2 种元素，其中 C 元素含量占 95.6%，N 元素含量占 4.24%[18]。可见，T700/EP-A 复合材料体系主要含有 C、O、S、N、H 等元素，其中 H 原子由于原子序数低而无法通过 EDS 检测出来；同时，因 SEM 设备附带的 EDS 分辨率较低，C 元素与 N 元素的元素序数相邻，由此造成了 C 元素能谱信号掩盖了 N 元素能谱信号，而未能检测出 N 元素。因此，通过 EDS 检测该复合材料试样表面，主要检测出了 C、O 和 S 这 3 种元素。而在

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) Unaged (b) Front surface, 3 years of environmental aging (c) Back surface, 3 years of environmental aging

(d) Front surface, 5 years of environmental aging (e) Back surface, 5 years of environmental aging

图 4 T700/EP-A 复合材料试样表面微观形貌

Fig. 4 Surface micro morphologies of T700/EP-A composite specimens

T700/EP-A 复合材料体系中，C 元素同时存在于树脂与碳纤维中，O 和 S 这 2 种元素主要存在于树脂基体，因此，选择 C、O、S 元素作为探针原子来研究老化后的复合材料表面化学结构变化，并且可以通过 O、S 元素的丰度来判断表层树脂的流失程度。

表 1 为 T700/EP-A 复合材料的表面元素。可知，未老化试样表层 O 元素占 19.4%，S 元素占 1.47%。老化 3 年后，T700/EP-A 复合材料迎光面 O 元素降至 5.6%，S 元素已全部流失；T700/EP-A 复合材料背光面 O 元素降至 7.4%，S 元素也已全部流失。老化 5 年后，T700/EP-A 复合材料迎光面 O 元素降至 1.1%，S 元素全部流失；背光面 O 元素降至 2.2%，S 元素全部流失。这一结果与试样的微观形貌分析结果相符，即随着 T700/EP-A 复合材料表层树脂基体流失程度的增加，T700/EP-A 复合材料表层的 O、S 元素流失程度逐渐增加，且迎光面 O、S 元素流失程度高于背光面。综上所述，随着自然老化时间的延长，T700/EP-A 复合材料表层 O、S 元素逐步流失，且 T700/EP-A 复合材料迎光面的 O、S 元素流失程度高于背光面。经过 5 年自然老化后，复合材料表层 O 和 S 元素已基本全部流失，这也进一步证明了 T700/EP-A 复合材料表层树脂的降解流失现象。

表 1 T700/EP-A 复合材料的表面元素

Table 1 Surface elements of T700/EP-A composites

Sample	Element	Atom fraction/%	
		Front surface	Back surface
Unaged specimen	C	79.13	79.13
	O	19.40	19.40
	S	1.47	1.47
Specimen after 3 years of environmental aging	C	94.4	92.6
	O	5.6	7.4
	S	0	0
Specimen after 5 years of environmental aging	C	98.9	97.8
	O	1.1	2.2
	S	0	0

通过以上的老化试样表面微观结构与表面元素分析可知，表层树脂发生了严重的老化降解。可以通过老化环境来解释复合材料发生老化降解的原因。碳纤维增强树脂基复合材料层板曝晒在自然光下，主要接触富含氧的空气，在这样的环境中，自然光中的紫外线会激发表层树脂分子链段生成活性自由基，进而与空气中的氧反应而发生光氧老化降解；同时，表层的树脂基体还会吸收自然光中的可见光和红外线，并在吸收部位转变为热能使该处温度升高，进而与空气中的氧反应而发生热氧老化降解。

光氧老化降解是由于 T700/EP-A 复合材料暴

露在太阳光的情况下，基体吸收紫外线而发生了一系列复杂的物理、化学反应过程。Bellenger 和 Verdu[19]研究了高分子材料发生光氧老化的机理，其可能的光氧老化机制如图 5 所示。根据 Einstein 光化学当量法则，高分子光氧老化行为主要取决于高分子材料吸收的单个光子能量与高分子材料的化学键键能，当光子所具有的能量大于或等于化学键键能时，会引发基体材料发生断链或使基体材料的分子电子轨道处在激发态(见式(1))，并与大气中的活性氧发生反应生成活性自由基(见式(2))，并引发一系列的链转移反应(见式(3)～式(8))，最终，活性自由基也可能会组合生成小分子物质而流失(见式(9))。当 EP-A 树脂体系吸收的单个光子能量大于或等于化学键键能时，也会引发基体材料发生断链或生成自由基，自由基会进一步与空气中的氧反应而引发光氧老化反应，造成迎光面表层树脂基体的降解流失。

热氧老化降解是指复合材料表面吸收了自然光中的可见光和红外线，在吸收部位转变为热能使该处温度升高，进而促进树脂基体发生氧化降解反应。Burton[20]研究了环氧树脂的热氧老化机理，图 6 为环氧树脂热氧老化机理[20]。Burton[20]指出，环氧树脂三维网络中的 N 原子易被氧分子氧化成氧化胺(见图 6 反应(1))，氧化胺在高温下会发生 Cope 消去反应，生成羟胺及烯醇(见图 6 反应(2))，此时环氧树脂的三维网状结构就已经发生了断链；烯醇会进一步重排生成酮(见图 6 反应(3))；羟胺可能会进一步发生脱水及氧化反应生成硝酮(见图 6 反应(6))，硝酮经过氧氮环丙烷重排生成

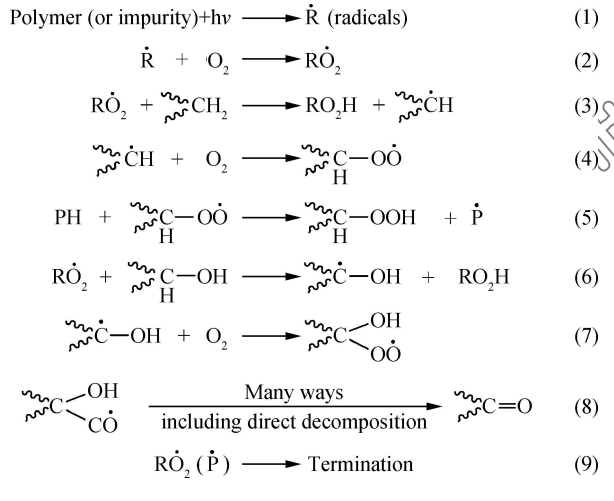


图 5　高分子材料的光氧老化机制[19]

Fig. 5　Mechanism of photo-oxidative aging for polymer[19]

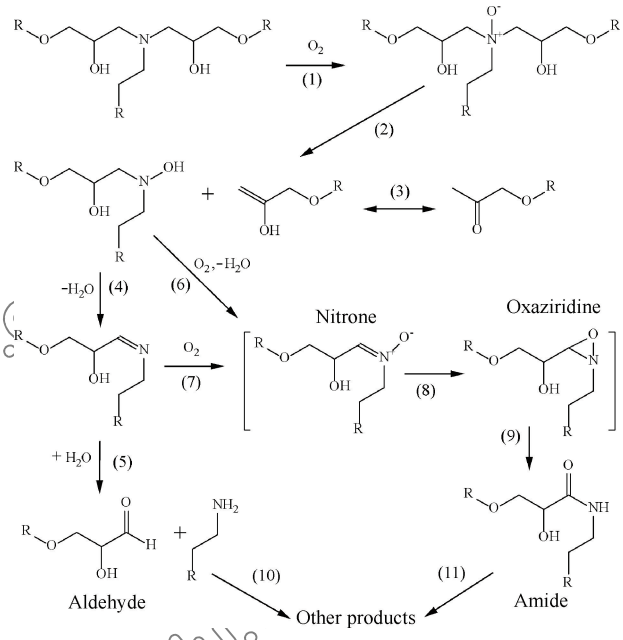


图 6　环氧树脂热氧老化机理[20]

Fig. 6　Mechanism of thermo-oxidative aging for epoxy resin[20]

酰胺结构(见图 6 反应(8)和反应(9))；羟胺还可能脱水生成醛亚胺(见图 6 反应(4))，醛亚胺会进一步氧化生成硝酮(见图 6 反应(7))，也可能会水解生成醛与伯胺(见图 6 反应(5))；反应(5)与反应(9)的产物会进一步降解生成其他产物。从图 2 中可知，EP-A 固化体系与图 6 中的环氧体系具有相同的化学结构，EP-A 三维网络中的 N 元素易被氧分子氧化成氧化胺，并在高温下发生 Cope 消去反应而发生断链，并逐步按照图 6 所示的热氧老化机理发生链段破坏直至降解为小分子物质而流失。

由于 T700/EP-A 复合材料的迎光面直接接受自然光曝晒，而背光面不直接接受自然光曝晒，因此迎光面与背光面的老化机理也不尽相同。迎光面表层树脂分子链段会受到自然光中紫外线的激发生成活性自由基，并与空气中的氧反应而发生光氧老化降解；同时，迎光面表层树脂基体还会吸收自然光中的可见光和红外线，在吸收部位转变为热能使该处温度升高，与空气中的氧分子反应而发生热氧老化降解。而背光面不直接受到自然光曝晒，紫外线无法透过层板作用于背光面的表层树脂，因而背光面较难发生光氧老化降解；但是，T700/EP-A 复合材料迎光面吸收可见光与红外线而生成的热量能够有效传导至背光面，导致老化试样背光面温度同样升高进而引发热氧老化降解。不难看出，由于热氧老化可同时作用于 T700/EP-A 复合材料的迎光

http://fcxb.buaa.edu.cn

面与背光面，而光氧老化只作用于迎光面，从而引起了 T700/EP-A 复合材料的迎光面树脂降解程度与 O、S 元素流失程度明显高于背光面。

2.3 自然老化对耐热性能的影响

图 7 为通过 DMA 方法测定的 T700/EP-A 复合材料自然老化试样的 T_g。其中，T700/EP-A 复合材料未老化试样的 T_g 为 207 ℃；经过自然老化处理 3 年后，其 T_g 降低为 180 ℃，较未老化试样降低了 27 ℃；延长自然老化时间至 5 年时，T700/EP-A 复合材料的 T_g 进一步降低至 172 ℃，较未老化试样降低了 35 ℃。可见，随自然老化时间延长，T700/EP-A 复合材料的 T_g 逐步降低。其原因可能是第 2.2 节中所讨论的，T700/EP-A 复合材料在自然老化过程中，同时受到光氧老化降解与热氧老化降解的共同作用，使树脂基体的部分化学链发生断裂，交联密度降低，进而造成 T_g 下降。

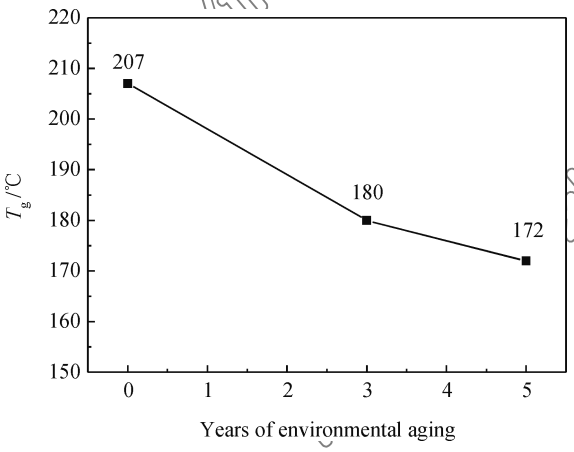


图 7 T700/EP-A 复合材料自然老化试样的 T_g

Fig. 7 T_g of T700/EP-A composite specimens after environmental aging

2.4 自然老化对力学性能的影响

自然老化过程已造成试样表层树脂的降解流失与耐热性能的下降，但复合材料力学性能随自然老化时间的变化规律是工程应用中关注的焦点。为确定自然老化对复合材料力学性能的影响，研究了自然老化后 T700/EP-A 复合材料单向层合板纵向拉伸强度、纵向压缩强度、纵向弯曲强度和层间剪切强度的变化规律。为更准确研究自然老化对力学性能的影响，选用另一种环氧树脂基复合材料 T700/EP-B 进行验证，将这 2 种复合材料自然老化试样的力学性能列于表 2 中。图 8 为 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料老化试样的剩余力学性能保持率。

复合材料在自然老化过程中，表层树脂基体同时受到光氧老化与热氧老化的作用出现了表层树脂基体严重流失、热性能降低的现象。同样受到自然老化过程的影响，随自然老化时间延长，复合材料的力学性能预期也应出现下降的趋势。然而事实并非如此，图 8(c)所示的 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料剩余纵向弯曲强度保持率表现出随老化时间延长逐渐上升的趋势，这表明自然老化过程对材料力学性能不仅存在着负面影响(损伤效应)，也可能存在正面影响(增强效应)。损伤效应主要表现为复合材料表层树脂的降解，以及纤维与树脂界面间性能的弱化等。增强效应可能主要表现为：在温度的长时间作用下，树脂基体会通过应力松弛效应使复合材料固化过程中产生的热应力得到逐步释放，此时树脂基体可能会更加有效地传递载荷，进而使复合材料的力学性能得到提高。

图 8(a)为 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料剩余层间剪切强度保持率，经过自然老化 3 年后 T700/EP-A 复合材料的剩余层间剪切强度保持率较未老化试样提高 10%，经过自然老化 5 年后 T700/EP-A 复合材料的剩余层间剪切强度保持率较未老化试样提高 3%；而经过自然老化 3 年后，T700/EP-B 的剩余层间剪切强度保持率较未老化试样降低 15%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-B 的剩余层间剪切强度保持率较未老化试样降低 11%。以上数据说明，2 种复合材料剩余层间剪切

表 2 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料自然老化试样的力学性能

Table 2 Mechanical properties of T700/EP-A and T700/EP-B composite specimens after environmental aging

Item	T700/EP-A			T700/EP-B		
	Unaged	3 years of environmental aging	5 years of environmental aging	Unaged	3 years of environmental aging	5 years of environmental aging
Longitudinal tensile strength/MPa	2 880	3 143	2 210	2 467	2 752	1 912
Longitudinal compress strength/MPa	1 470	1 192	1 324	1 196	1 005	1 270
Longitudinal flexural strength/MPa	1 770	1 871	2 266	1 579	1 829	2 216
Interlaminar shear strength/MPa	96	106	99	103	88	92

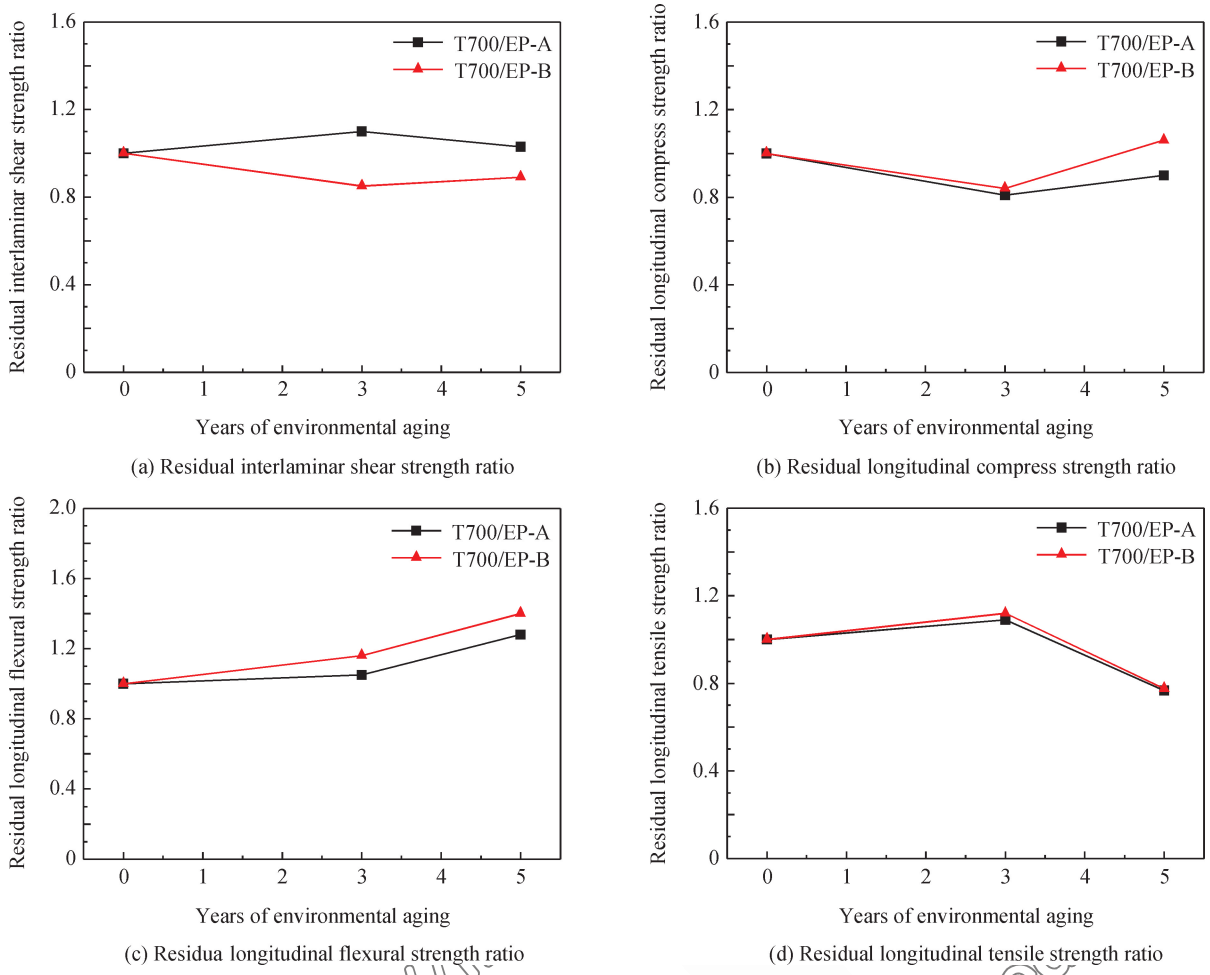


图 8　T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料自然老化试样的剩余力学性能保持率

Fig. 8　Residual mechanical property ratios of T700/EP-A and T700/EP-B composite specimens after environmental aging

强度保持率存在上下波动，但没有明显变化趋势。而复合材料层间剪切强度主要受到树脂基体及复合材料层间性能控制[17]，主要体现增强纤维与树脂基体之间的界面黏接性能。这一现象表明自然老化过程并未明显影响到内部增强纤维与基体树脂之间的界面黏接性能，老化试样内部树脂基体对增强纤维仍具有较好的黏接力。

图 8(b)为 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料剩余纵向压缩强度保持率。经过自然老化 3 年后 T700/EP-A 的剩余纵向压缩强度保持率较未老化试样降低 19%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-A 复合材料的剩余纵向压缩强度保持率较未老化试样降低 10%；而经过自然老化 3 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余纵向压缩强度保持率较未老化试样降低 15%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余纵向压缩强度保持率较未老化试样提高 6%。以上数据表明，老化试样剩余纵向压缩强度保持率存在上下波动，但没有明显变化趋势。复合材料纵向压缩强度对增强纤维与树脂基体之间的结合力也较敏感，这一现象也同样证明自然老化过程中的光氧老化与热氧老化较难影响到内部增强纤维与基体树脂之间的界面性能与黏结力。

图 8(c)为 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料的剩余纵向弯曲强度保持率。经过自然老化 3 年后，T700/EP-A 的剩余弯曲强度保持率较未老化试样提高 5%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-A 复合材料的剩余弯曲强度保持率较未老化试样提高 28%；而经过自然老化 3 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余弯曲强度保持率较未老化试样提高 15%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余弯曲强度保持率较未老化试样提高 40%。以上数据表明随自然老化时间延长，老化试样纵向弯曲强度表现出了逐步升高的趋势。复合材料纵向弯曲强度主要由纤维性能控制，同时受到基体性能及界面

性能的影响。这一现象表明，自然老化过程未造成碳纤维性能的降低，且其对复合材料的增强效应起到了主导作用：在温度的长时间作用下，树脂基体会通过应力松弛效应使复合材料固化过程中产生的热应力得到逐步释放，此时树脂基体可能会更加有效地传递载荷，进而使复合材料的纵向弯曲强度得到提高。

图 8(d)为 T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料的剩余纵向拉伸强度保持率。经过自然老化 3 年后，T700/EP-A 复合材料的剩余纵向拉伸强度保持率较未老化试样提高 9%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-A 复合材料的剩余纵向拉伸强度保持率较未老化试样降低 23%；而经过自然老化 3 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余纵向拉伸强度保持率较未老化试样提高 11%，经过自然老化 5 年后，T700/EP-B 复合材料的剩余纵向拉伸强度保持率较未老化试样降低 23%。以上数据表明随老化时间延长，老化试样剩余纵向拉伸强度保持率表现出了先升高后降低的趋势。复合材料纵向拉伸强度也主要由纤维性能控制，同时受到基体性能及界面性能的影响。经自然老化 3 年后，纵向拉伸强度出现升高的现象，其机理可能与纵向弯曲强度升高相同，此时自然老化的增强效应起主导作用：在温度的长时间作用下，树脂基体会通过应力松弛效应使复合材料固化过程中产生的热应力得到逐步释放，基体材料能够更加有效地传递载荷，进而使复合材料纵向拉伸强度得到提高。但是，随自然老化时间延长至 5 年，损伤效应逐步占据优势，复合材料表层树脂降解程度逐步加深，表层纤维之间无树脂黏连，在没有基体传递载荷情况下，表层纤维无法有效承担载荷，因此，经自然老化 5 年后试样的纵向拉伸强度出现降低的现象。

3 结 论

(1) 经自然老化 5 年，在热氧老化与光氧老化的共同作用下，T700 碳纤维增强 EP-A 环氧树脂基(T700/EP-A)复合材料表层树脂基体发生了降解流失，且迎光面降解程度高于背光面。

(2) T700/EP-A 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)随自然老化时间的延长而逐渐降低，T700/EP-A 复合材料未老化试样的 T_g 为 207 ℃，经过自然老化处理 3 年后，其 T_g 降低为 180 ℃，延长自然老化时间至 5 年时，其 T_g 进一步降低至 172 ℃。

(3) 由于自然老化过程对复合材料力学性能可能同时存在着增强效应与损伤效应，造成了复合材料力学性能表现出相异的变化趋势：T700/EP-A 与 T700/EP-B 复合材料试样经自然老化 3 年和 5 年，纵向拉伸强度表现出先升高后降低的趋势，纵向弯曲强度表现出逐渐升高的趋势，纵向压缩强度与层间剪切强度存在波动，未呈现出明显变化。

参考文献：

[1] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报，2000，20(1)：46-54.
CHEN X B. Development of advanced polymer composites [J]. Journal of Aeronautical Materials，2000，20(1)：46-54 (in Chinese).

[2] 陈跃良，刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程，2010，7(4)：49-56.
CHEN Y L，LIU X. Progress of aging performance research of polymer matrix composites[J]. Equipment Environmental Engineering，2010，7(4)：49-56 (in Chinese).

[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.
LYU X J，ZHANG Q，MA Z Q，et al. Study of hydrothermal aging effect on mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Engineering，2005(11)：50-53 (in Chinese).

[4] 过梅丽，肇研，许凤和，等. 先进聚合物基复合材料的老化研究——I. 热氧老化[J]. 航空学报，2000，21(增刊)：62-65.
GUO M L，ZHAO Y，XU F H，et al. Study of aging of advanced polymer matrix composites I. Thermooxidizing aging [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica，2000，21(Suppl.)：62-65 (in Chinese).

[5] CANDIDO G M，COSTA M L，REZENDE M C，et al. Hygrothermal effects on quasi-isotropic carbon epoxy laminates with machined and molded edges[J]. Composites Part B：Engineering，2008，39(3)：490-496.

[6] 冯青，李敏，顾轶卓，等. 不同湿热条件下碳纤维/环氧复合材料湿热性能实验研究[J]. 复合材料学报，2010，27(6)：16-20.
FENG Q，LI M，GU Y Z，et al. Experimental research on hygrothermal properties of carbon fiber/epoxy resin composite under different hygrothermal conditions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2010，27(6)：16-20 (in Chinese).

[7] 黄力刚，杨志忠，阎宏，等. 复合材料耐碱性能的研究[J]. 纤维复合材料，2008(1)：45-48.
HUANG L G，YANG Z Z，YAN H，et al. Study on alkali resistance of composites[J]. Fiber Composites，2008(1)：45-

http://fhclxb.buaa.edu.cn

48 (in Chinese).

[8] 詹茂盛，刘德顺. 玻纤增强环氧树脂复合材料的酸雨循环老化性能与机理[J]. 玻璃钢/复合材料，2007(3)：28-32.
ZHAN M S, LIU D S. Acid rain cycling aging properties and mechanism of unidirectional glass fiber reinforced epoxy composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2007(3): 28-32 (in Chinese).

[9] SHOKRIEH M M, BAYAT A. Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(20): 2443-2455.

[10] 许燕杰，肇研，汤冰洁，等. UVA 紫外辐射对室内碳纤维增强环氧树脂基复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：63-69.
XU Y J, ZHAO Y, TANG B J, et al. Effects of UVA irradiation on properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composites indoor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 63-69 (in Chinese).

[11] COGGESHALL R L. Boeing/NASA composite components flight service evaluation: 181898[R]. Washington, D. C.: NASA, 1989.

[12] 叶宏军，詹美珍，古尼耶夫 G M，等. T300/4211 复合材料的使用寿命评估[J]. 材料工程，1995(10)：3-5.
YE H J, ZHAN M Z, GUNYAEV G M, et al. In-service durability prediction of T300/4211 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(10): 3-5 (in Chinese).

[13] 朱丽萍，龚沛，鲁闯，等. 镁合金在万宁标准试验场的大气腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护，2014，35(9)：912-916.
ZHU L P, GONG P, LU C, et al. Atmospheric corrosion behavior of magnesium alloys in wanning standard test site [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(9): 912-916 (in Chinese).

[14] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D 3039/D 3039M—14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

[15] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for compressive properties of polymer matrix composite materials using a combined loading compression (CLC) text fixture: ASTM D 6641/D 6641M—09 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

[16] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D 7264/D 7264M—07[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

[17] American Society for Testing and Materials International. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D 2344/D 2344M—06[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2006.

[18] 李东风，王浩静，贺福，等. T300 和 T700 炭纤维的结构与性能[J]. 新型炭材料，2007，22(1)：59-64.
LI D F, WANG H J, HE F, et al. Structure and properties of T300 and T700 carbon fibers[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(1): 59-64 (in Chinese).

[19] BELLENGER V, VERDU J. Photooxidation of amine crosslinked epoxies I. The DGEBA-DDM system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983(28): 2599-2609.

[20] BURTON B L. The thermooxidative stability of cured epoxy resin. I[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993(47): 1821-1837.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

Environmental aging performance and mechanism of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites

ZHANG Daijun, LIU Gang, BAO Jianwen*, TANG Bangming, ZHONG Xiangyu, CHEN Xiangbao

(Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, AVIC Composite Center, Beijing 100095, China)

Abstract: In order to verify the durability of composites, the microscopic morphology, surface element content, thermal properties and mechanical properties of T700 carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites were studied after environmental aging. The results show that the coaction of photo-oxidative degradation and thermo-oxidative degradation cause the T700 carbon fiber reinforced EP-A epoxy resin matrix (T700/EP-A) composites surface resin aging degradation. With the extension of environmental aging time, the glass transition temperature of T700/EP-A composites decreases gradually. After 3 years of environmental aging treatment, glass transition temperature of T700/EP-A composites decreases from 207 ℃ (un-aged specimen) to 180 ℃, and to 172 ℃ after extending environmental aging of 5 years. Enhancing effects and damaging effects of the environmental aging process may coexist in the mechanical properties of the composites, thus resulting in different mechanical properties of T700/EP-A and T700/EP-B composites showing disparate trends. With the extension of environmental aging time, the longitudinal tensile strength of T700/EP-A and T700/EP-B composites first increases then decreases, the longitudinal flexural strength gradually increases, fluctuant longitudinal compress strength and interlaminar shear strength show no significant variation tendency.

Keywords: environmental aging; carbon fiber composites; epoxy resin; mechanical properties; thermal property analysis

http://fhclxb.buaa.edu.cn