

乙烯基树脂复合材料湿热老化性能研究

杨超

(华东冶金地质勘查局八一二地质队, 安徽 铜陵 244031)

摘要: 随着科技水平的发展, 复合材料的应用越来越多, 对其质量和性能的要求也越来越高。作为国际上公认的高耐腐蚀性树脂, 乙烯基酯树脂具有良好的力学性能、耐热性、黏结性及韧性, 应用十分广泛。本文对以往研究进行分析对比, 针对乙烯基树脂复合材料湿热老化性能进行研究, 通过分析相关红外光谱、扫描电镜等结果, 揭示复合材料的湿热老化原理。

关键词: 乙烯基树脂; 复合材料; 湿热老化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI: 10.12230/j.issn.2095-6657.2022.33.046

乙烯基树脂易溶于苯乙烯溶液, 具有高耐腐蚀性、高耐水解性、高耐碱性的特点。在湿热环境下, 水分子扩散能够引起材料内部的变化。一般情况下, 复合材料的吸湿仅仅是基体吸湿, 石墨纤维或者玻璃纤维只能吸收极少量的水, 但在水中玻璃纤维容易产生裂纹。在温度逐渐升高的条件下, 乙烯基酯树脂复合材料的弯曲性能呈现出先上升后下降的趋势。在工程结构中, 最常用的树脂基体有环氧和乙烯基树脂。乙烯基树脂往往以自由基为固化剂, 具有良好的耐腐蚀性, 在海洋工程领域具有广泛应用。

1 乙烯基树脂复合材料概述

乙烯基树脂又称环氧乙烯基酯树脂, 是一种热固性树脂。乙烯基树脂具有工艺性能良好、强度高、耐化学腐蚀等优点。乙烯基树脂是由丙烯酸、甲基丙烯酸等不饱和环氧酚醛清漆及二环氧聚氧化丙烯、一元羧酸、四溴双酚 A 环氧树脂、双酚 A 等环氧树脂反应得到的。乙烯基树脂 (VER) 主要包括六种类型: 一是双酚 A 通用型 VER, 由双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂与甲基丙烯酸反应生成, 易溶于苯乙烯溶剂; 二是溴化双酚 A 环氧乙烯基酯树脂, 由溴化双酚 A 环氧树脂生成, 由于树脂中含有溴, 具有耐化学性和自熄性; 三是酚醛环氧乙烯基酯树脂, 具有较高的热稳定性、耐热性、耐腐蚀性, 特别是对于含氯溶液耐腐蚀性较好; 四是高交联密度酚醛环氧乙烯基酯树脂, 具有耐溶剂腐蚀性、抗氧化性及较好的耐酸性, 主要应用于各种废气的高温烟囱、吸收塔; 五是光敏乙烯基树脂, 主要应用于光敏油墨、印刷, 在无线电工业中用于 PCB 的光致抗蚀膜; 六是柔性乙烯基酯树脂, 主要用于防腐蚀工程, 对于钢和混凝土表面具有良好的粘接性和耐磨性。

乙烯基酯树脂具有优良的力学性能、耐腐蚀性、高耐热

性和快速固化等特征。随着技术的进步, 乙烯基酯树脂发展成了高性能热固性树脂, 大量用于防腐蚀、涂料、胶黏剂、复合材料等领域, 在运输、管道、建筑、储罐等行业得到了广泛应用。

2 乙烯基树脂复合材料湿热老化实验探究综述

2.1 实验材料相关

在乙烯基树脂复合材料的湿热老化研究中, 常用的实验材料为玻璃纤维增强环氧乙烯基酯树脂基复合材料、溴化环氧乙烯基酯树脂、430LV 型乙烯基树脂、CFRP 的基体树脂为 430LV 型乙烯基酯树脂等; 常用的固化剂为 NOROX R MEKP-925H、阿克苏 Butanox M50、过氧化甲乙酮 V388; 促进剂为环烷酸钴 Accelerator NL-49P; 增强材料包括玻璃纤维、T300 碳纤维斜纹编织布、异辛酸钴等。

2.2 相关实验方法

(1) 湿热老化

将样品置于干燥箱内进行烘干, 然后在电子恒温水浴箱中进行恒温实验, 相关研究设置恒定温度为 35℃, 老化时间为 7 个周期, 在每一个周期结束后对样品进行测试。

(2) 碱腐蚀老化

根据《碱腐蚀介质参照表》配置相应的强碱性溶液, 相关研究将 pH 值设定为 12.6 ~ 13, 将相应的样品放入恒温水箱中, 温度设定为 35℃, 老化时间为 7 个周期, 在不同老化周期结束后对样品进行测试, 同时定期更换腐蚀液。

(3) 冲蚀

采用风机叶片模拟风沙冲蚀, 自制气固两相流冲蚀试验机, 设置冲蚀速度为 12m/s, 冲蚀角度为 90°, 每次冲蚀的用沙量为 0.44kg。

3 乙烯基树脂复合材料湿热老化性能分析

3.1 形貌变化

通过对样品老化前后进行对比,老化前样品的表面较为平整,部分制造过程中产生的孔隙通过30天的浸泡以后,在树脂表面形成了紧密排列的圆形坑洞,直径约为 $30\mu\text{m}$,在圆形坑洞的周围附着有树脂颗粒。通过对浸泡120天的样品进行观察,样品表面的圆形坑洞开始向样品内部延伸,并形成了多孔的通道结构,为水分子向样品内部扩散提供了通道。在湿热的环境下,由于树脂样品被不断侵蚀,样品表面的孔隙不断渗透和扩展,树脂的颗粒也开始脱落,这也表明了树脂在吸湿的过程中产生了水分子的自由扩散,同时在相关化学反应过程中,材料中的物质也受到了损失。

通过对CFRP样品水浴前后的形貌变化进行研究发现,由于实验过程中CFRP固化时树脂的基体进行了收缩,引起了样品表面凸起。与纯树脂的样品不同,CFRP样品老化后,其表面变得更加平整光滑,且没有看到明显的实验材料物质的损失。另外,由于后期树脂的吸湿、膨胀,样品表面的凸起也逐渐消失^[1]。

3.2 质量变化分析

相关研究表明,老化周期不同,复合材料层合板质量的变化率也不同。从曲线可以看出,复合材料在吸水过程中符合菲克定律,老化周期前期,复合材料吸水较为明显,随着老化周期的延长,复合材料的吸水量达到饱和状态。乙烯基复合材料湿热老化前期,其质量变化较为明显,而在老化7d后,质量的变化率为0.15%。随着老化周期的增长,复合材料的吸湿过程逐渐平缓,在21d时达到平衡状态。在老化周期不断变化的过程中,复合材料的内部缺陷逐渐增多,这为水分子提供了更多的填充空间,复合材料的质量变化率增高。水分子主要填充在复合材料的内部缺陷和气泡处。另外,水分子可以进入树脂的自由基中,随着水分子的不断加入,复合材料的吸水量逐渐达到饱和状态。有研究者通过对CFRP和排除纤维质量后树脂基体的质量变化进行研究,发现其质量变化符合Fick吸湿规律。相关实验数据显示,在浸泡15d后,复合材料接近饱和吸湿。纯树脂在浸泡以后,随着浸泡时间的延长,其质量显著大于树脂基体,这也说明水解反应促进并提高了树脂的吸湿量。

在水浴过程中,CFRP的质量变化主要取决于基体、纤维以及纤维—基体界面的吸湿情况,由于碳纤维具有一定的疏水性和对湿热老化性能稳定性,基本认为CFRP的吸湿行为主要取决于纤维—基体界面。纯树脂第一次吸湿过程所产生的孔隙以及微裂纹能够加大二次吸湿过程中水与样品的接触面积,产生剧烈的水解反应。水解反应结束后,其质量的损失影响了吸

水率,吸湿的速率逐渐降低^[2]。

3.3 力学性能分析

(1) 拉伸性能分析

在老化周期为42d时,其拉伸的强度为306MPa,而强化的保留率为60%,这说明在湿热环境下,复合材料的拉伸强度受到了不利影响。湿热环境中,水分除了对树脂产生一定影响,也会沿着树脂与纤维之间的界面流向复合材料内部,对复合材料的力学强度产生一定影响。湿热环境下,复合材料的强度是不断下降的,这体现了湿热环境对复合材料的不利影响是不可逆的,并且随着老化周期逐渐延长,损伤越加严重。另外,通过对不同老化周期下复合材料强度的离散系数进行研究,在老化周期为21d时,复合材料的离散系数达到最大,为10%,这表明在湿热老化的环境中,复合材料的强度离散系数基本未受影响。相关研究者还提出,在湿热老化状态下,复合材料的受损程度不同,这可能是由于材料的厚度不同而造成的。

(2) 弯曲性能分析

对复合材料的弯曲强度进行观察发现,随着老化时间的延长,复合材料的弯曲强度呈现明显的下降趋势。样品初期的弯曲强度为527MPa,42d后变为333MPa,复合材料的强度保留率为63%。与材料的拉伸性能相比,弯曲性能与拉伸强度变化保持了同样的趋势,即老化周期前期强度下降比较明显,老化周期达到一定时间后,强度的变化趋于稳定。复合材料的弯曲性能不仅与界面相关,还受到树脂的影响。在湿热环境中,树脂水分不断进入内部的自由基中,随着老化周期的不断增加,树脂的基体性质不断发生变化,对材料的力学性能产生了不利影响。

(3) 拉伸断面分析

通过湿热环境和不同温度下对碳纤维增强乙烯基树脂复合材料的影响进行研究,相关结果表明,纯树脂样品在湿热状态下产生了水解反应,样品表面产生了轻微的裂纹和孔隙,并且孔隙和裂纹不断扩展,逐渐向样品内部渗透。碳纤维的加入能够对水的扩散和溶解起到抑制作用。对于吸湿曲线进行分析发现,由于水解反应,纯树脂的吸湿曲线偏离了Fickian模型。通过力学性能分析发现,湿热老化90d后,样品的压缩强度降低了7.6%,层间剪切强度降低了12.3%;在温度达到70℃时,样品的层间剪切强度、压缩强度、面内的剪切强度均有所降低。在高温环境下,样品的面内剪切模量会有所降低,其应力—应变曲线的塑性平台长度明显大于低温和常温状态,但是其对应的面内剪切强度值会下降^[3]。相关研究表明,在室温下CFRP面内的剪切强度是100MPa,而低温环境下其剪切强度提高了35%,高温环境下降低了27%。通过对CFRP面内剪切的破坏

照片和局部区域的 SEM 图片进行分析可以发现,不同温度下,破坏模式存在较大的差别。在低温环境下,面内剪切的破坏以两个 V 形槽口间的纵向裂纹为主。在 SEM 图中可以发现,大量的纤维发生了断裂,被拔出的碳纤维的表面十分光滑。由于树脂基体和碳纤维的热膨胀系数存在差异,低温环境下的树脂基体收缩,通过加大制造过程已产生的纤维—基体的界面应力,在加载的过程中,容易完全脱离纤维,导致碳纤维的表面呈现光滑状态。碳纤维的表面十分粗糙,附着了比较薄的一层树脂,高温状态下,树脂基体的较低应力条件下,进入到塑性平台,因而在高温下,CFRP 面内剪切强度由树脂基体决定,其下降幅度较为明显,影响了纤维—基体界面的性能。纤维被拔出时,其界面受到了严重破坏,少量的树脂附着在纤维表面。通过对老化周期前后的 CFRP 的高温面内剪切强度进行对比,发现其老化前后并无明显变化,这表明吸湿后的纤维—基体界面和树脂在高温状态下性能变化较小,同时表明高温对面内剪切的性能影响明显大于湿热环境的影响^[4]。

在高温状态下,CFRP 的面内剪切性能受到影响。在 ETD 环境下,样品的面内剪切强度对比 RTD 环境下降了 26% 左右,其储能模量下降了 42% 左右,通过对比发现,这些变化与样品是否处于湿热老化状态无明确的关联,这表明高温状态对于剪切性能的影响是远远大于湿热环境的。高温状态下面内剪切储能模量的数据离散性逐渐增大,这也体现了高温对于面内剪切性能的影响具有多种潜在机制。通过对 RTW 和 ETW 在不同环境下的样品数据进行分析发现,高温对于 CFRP 面内剪切性能的影响是可以逆转的。

(4) 动态力学性能分析

对于复合材料的动态力学分析主要是对一定温度范围内的损耗模量、损耗因子及储能模量等进行分析^[5]。对样品中储能模量的变化研究发现,不同老化时间后,CFRP 样品的储能模量随着温度的变化而产生变化。样品老化后,材料的储能模量产生了不同程度的降低,30d 后降到最低,之后储能模量有所回升。在对损耗因子进行分析时发现,老化 60d 后, Tg 出现了

大幅度降低,在水浴 120d 后,部分得到了恢复。湿热环境下,CFRP 样品的性能受到了影响。老化周期前期,由于老化时间较短,树脂的基体塑化,材料的储能模量有所降低, Tg 降低。随着老化周期的不断延长,树脂基体中的聚合物分子链难以移动,储能模量和 Tg 有所恢复。

4 结语

通过对湿热老化条件下的乙烯基树脂复合材料进行研究发现,湿热老化状态下,复合材料的质量是不断发生变化的。湿热老化条件对复合材料的拉伸及弯曲强度等都产生了不利影响。在湿热老化状态产生以后,复合材料由于水分而产生了塑化效应。碳纤维的埋入可以有效抑制水解反应,阻碍水分的扩散。

参考文献:

- [1] 范路,张瑾,李风,等.乙烯基树脂复合材料湿热老化性能研究[J].合成材料老化与应用,2022,51(04):30-32.
- [2] 张裕恒,王继辉,魏建辉,等.湿热环境下碳纤维增强乙烯基树脂复合材料长期力学性能[J].复合材料学报,2022(40):1-11.
- [3] 魏建辉,刘明,高进城,等.吸湿老化后碳纤维增强乙烯基树脂复合材料高低温力学性能[J].复合材料学报:1-11.
- [4] 李过,孙耀宁,王国建,等.不同环境因素作用下玻纤/环氧乙烯基酯复合材料的冲蚀行为[J].材料导报,2021,35(16):16160-16165.
- [5] 李习习,王涛,侯锐钢.玻璃纤维/乙烯基酯树脂复合材料的热老化机理[J].热固性树脂,2020,35(01):49-53.

作者简介:杨超(1987-),男,安徽铜陵人,大学本科,主要从事复合材料研究。