

聚合物基复合材料湿气损失特性研究

熊华锋

中国飞机强度研究所, 陕西 西安
Email: xionghuafeng817@sohu.com

收稿日期: 2021年7月13日; 录用日期: 2021年9月19日; 发布日期: 2021年9月27日

摘 要

针对聚合物基复合材料吸湿平衡后在高温环境条件下具有湿气损失的特点, 开展了T300级碳纤维环氧聚合物基复合材料经过吸湿处理达到平衡后, 在不同高温环境条件下的湿气损失特性研究, 初步探索了碳纤维复合材料在多种高温条件下湿气的损失规律, 研究结果表明聚合物基复合材料试验件在低于71°C温度环境条件试验时, 保温时间在15分钟内仍能保持吸湿平衡, 而对于82°C和120°C温度环境应尽量控制在10分钟和5分钟以内。

关键词

复合材料, 平衡吸湿量, 湿气损失, 湿扩散系数

Study on Moisture Loss of Polymer Matrix Composites

Huafeng Xiong

Aircraft Strength Research Institute of China, Xi'an Shaanxi
Email: xionghuafeng817@sohu.com

Received: Jul. 13th, 2021; accepted: Sep. 19th, 2021; published: Sep. 27th, 2021

Abstract

In view of the moisture loss of polymer matrix composite under high temperature environment after moisture equilibrium, the moisture loss of T300 carbon fiber epoxy resin matrix composite under various high temperature environments after moisture equilibrium is studied, and the moisture loss law of carbon fiber composite under various high temperature conditions is preliminarily explored. The results show that the moisture absorption balance can be maintained within 15 minutes when the temperature of polymer matrix composites is lower than 71°C, while the temperature is 82°C and 120°C, it should be controlled within 10 minutes and 5 minutes.

Keywords

Composite Materials, Equilibrium Moisture Absorption, Moisture Loss, Moisture Diffusion Coefficient

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚合物基复合材料因其比模量、比强度高及性能的可设计等特点，广泛的应用于航空航天结构中。但其也存在缺点，例如聚合物基复合材料对湿热比较敏感，主要是由于聚合物基复合材料的基体材料易受外界环境的影响(特别是高温高湿环境)，从而降低了复合材料的力学性能[1] [2]，研究表明，基体控制的力学性能(例如面内剪切、无缺口压缩、开孔压缩和螺栓挤压等)随着复合材料吸湿量的增大而降低，且随着温度的增加变得更严重。因此湿热环境对复合材料力学性能的影响一直是复合材料研制和复合材料结构设计人员关注的重点内容之一，故通常需要在高温条件下对湿态复合材料试验件进行力学性能试验，以获取复合材料湿热环境下的力学性能，供复合材料结构设计和分析。

通常假定没有任何开裂或其他吸收的路径，复合材料水分吸收的物理机制遵循 Fick 定律(水分扩散类似于热扩散) [3] [4]。虽然与周围环境直接接触的材料表面几乎立即产生水分吸收或排出，但水分从内部的流入或流出比较缓慢。然而在潮湿环境下曝露几周或几个月之后，复合材料最终会吸收足够量的水分达到吸湿平衡。

在实验室里复合材料试验件的吸湿处理通常采用加速吸湿的方式，力学性能试验前在高温高湿的环境中进行状态调节，直到试验件到达吸湿平衡，然后在高温环境箱中开展力学性能试验。然而在高温试验时，试验件的湿气将会有一定的损失，本文研究了聚合物基复合材料试验件在不同高温条件下加热不同时间长度后其湿气的损失量，进而判断其在不同温度条件下和加热时间后能否保持吸湿平衡状态，为确定在高温条件下进行力学性能试验时的加热温度和时间长度提供支持和依据。

2. 试验

2.1. 湿态状态调节

本文采用 T300 级碳纤维环氧聚合物基复合材料开孔压缩标准试验件进行湿热处理试验研究，试验件的尺寸为 300 mm × 36 mm × 板厚(约 4 mm)，试验件数量为 8 件。试验件按照 FAA 推荐方法[5]在温度 71℃ 和相对湿度 85% RH 环境中进行湿态状态调节，在(7 ± 0.5)天相继两个时间间隔周期内，平均吸湿量的变化小于 0.05%，即满足公式(1)时，则达到了有效的吸湿平衡。

$$\frac{W_i - W_{i-1}}{W_b} \leq 0.05\% \quad (1)$$

其中： W_i ——当前时间的重量，g；

W_{i-1} ——前一时间的重量，g；

W_b ——在吸湿浸润前的基准重量，g。

对 8 个试验件在上述湿热环境状态下进行状态调节并到达吸湿平衡，获取了最终的平衡吸湿量如表

1 所示, 平衡吸湿量在 0.88% 左右。

Table 1. Equilibrium moisture absorption of test piece
表 1. 试验件的平衡吸湿量

试验件编号	吸湿前基准质量 (g)	吸湿平衡质量 (g)	平衡吸湿量 (%)
1 [#]	73.4797	74.1338	0.890
2 [#]	73.5515	74.1971	0.878
3 [#]	73.9657	74.6261	0.893
4 [#]	73.5095	74.1624	0.888
5 [#]	74.3123	74.9634	0.876
6 [#]	73.8352	74.4985	0.898
7 [#]	73.9846	74.6495	0.899
8 [#]	73.8677	74.5165	0.878

2.2. 湿气损失测定

通常 FAA [5] 推荐的高温试验方法要求在高温试验时每个试验件都应加热到试验温度, 且需用与试验件工作段表面接触的热电偶校验, 同时要求试验件在环境箱中的加热时间不应超过 5 分钟。本文针对此要求, 开展湿态试验件在不同温度环境以及不同加热时间下的湿气损失量研究, 通过试验方法验证及研究此问题。具体方法为将 1# 和 2# 试验件放置于 50℃ 高温环境箱中, 3# 和 4# 试验件放置于 71℃ 高温环境箱中, 5# 和 6# 试验件放置于 82℃ 高温环境箱中, 7# 和 8# 试验件放置于 120℃ 高温环境箱中, 分别在加热 5 分钟、10 分钟以及 15 分钟的时间节点称量试验件质量, 通过计算获取湿气损失量。本文通过试验获取了试验件在不同温度以及不同时间下的湿气损失量, 具体试验结果见表 2 所示。

Table 2. Moisture loss of test piece in different environments
表 2. 试验件在不同环境中湿气损失量

加热温度	试验件编号	加热 5 分钟后质量(g)	吸湿量损失 (%)	加热 10 分钟后质量(g)	吸湿量损失 (%)	加热 15 分钟后质量(g)	吸湿量损失 (%)
50℃	1 [#]	74.1190	0.0200	74.1159	0.0241	74.1125	0.0287
	2 [#]	74.1844	0.0171	74.1816	0.0209	74.1776	0.0263
71℃	3 [#]	74.5954	0.0411	74.5935	0.0437	74.5908	0.0473
	4 [#]	74.1347	0.0374	74.1322	0.0407	74.1288	0.0453
82℃	5 [#]	74.9275	0.0479	74.9254	0.0507	74.9229	0.0540
	6 [#]	74.4617	0.0494	74.4600	0.0517	74.4571	0.0556
120℃	7 [#]	74.5902	0.0794	74.5895	0.0804	74.5885	0.0817
	8 [#]	74.4594	0.0766	74.4579	0.0786	74.4567	0.0803

3. 试验结果与分析

3.1. 湿气损失特性分析

通过对 1#~8# 试验件在不同高温环境条件下加热不同时间后的湿气损失量测定, 并进行统计处理, 得到其湿气损失量如图 1 所示。

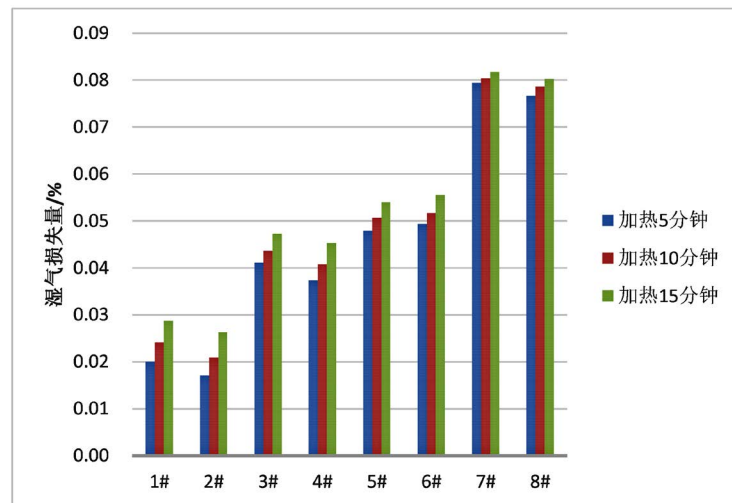


Figure 1. Moisture loss after heating for different time under different high temperature environmental conditions

图 1. 不同的高温环境条件下加热不同时间后的湿气损失量

从图 1 可以看发现:

a) 试验件在 50℃、71℃、82℃和 130℃的高温环境下前 5 分钟的湿气损失比较明显, 在 10 分钟和 15 分钟湿气损失量较 5 分钟时的湿气损失量增幅较小, 且随着时间的延长湿气损失有逐渐减缓的趋势;

b) 试验件在不同的高温环境条件下的前 5 分钟, 随着温度由低到高的顺序, 试验件湿气损失量也表现出由低到高的顺序, 而且差异比较明显, 表明在前 5 分钟内温度对试验件湿气损失的影响比较明显, 且 50℃、71℃以及 82℃在 5 分钟时的湿气损失量均低于 5%, 可表明试验件仍处于吸湿平衡状态。

本文将相同温度条件和相同加热时间试验件的湿气损失量进行平均, 绘制了复合材料试验件湿气损失量随温度和加热时间变化的曲线, 如图 2 所示。

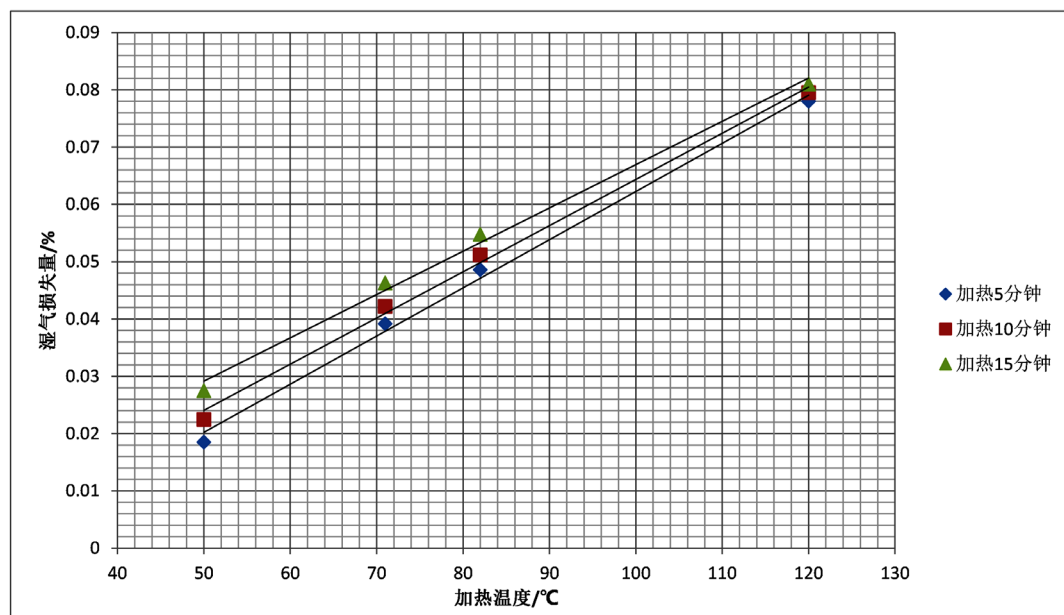


Figure 2. Variation curve of moisture loss with temperature and heating time

图 2. 湿气损失量随温度和加热时间变化曲线

DOT/FAA/AR-03/19《聚合物基复合材料体系的材料鉴定与等同》中要求高温试验时试验件的加热时间不超过 5 分钟。从湿气损失量测定结果看,当试验温度为 71℃和 82℃时,加热 5 分钟的平均湿气损失量分别为 0.0392%和 0.0486%,而试验件湿态平衡的判据为吸湿量的变化小于 0.05%,表明试验件仍然处于湿态平衡状态;当温度高于 82℃和加热时间长于 5 分钟时,试验件的湿气损失量将超过 0.05%,试验件将不能保证处于吸湿平衡状态。因此,对于试验温度低于 71℃的高温试验,试验时间在 15 分钟以内试验件仍能维持吸湿平衡,试验时间可在 15 分钟内完成;而对于 82℃的高温试验,试验件保温以及试验时间应尽量控制在 10 分钟内完成;对于 120℃的高温试验,试验件保温以及试验时间应尽量控制在 5 分钟内完成。

3.2. 湿扩散系数与湿气损失量的关系

对聚合物基复合材料来说,水分向聚合物基体内扩散的速率与聚合物基体的链段运动能力有关。温度越低,链段的松弛运动越慢,从而材料内湿含量达到平衡值的时间越长。环氧树脂的吸湿行为符合 Fick 第二定律,即浸泡初期吸湿率快速增加,后期减缓,并最终达到饱和[6]。水在树脂中的扩散系数可由 $M_i \sim t^{1/2}$ 曲线中的线性部分求得。在吸湿初期有如下关系式:

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

式中 M_i 为材料的初始含湿率, M_m 为材料的平衡吸湿率, M_t 为任意时刻材料的吸湿率, D 为扩散系数。经计算求得,在温度 71℃和相对湿度 85% RH 环境中,平均平衡吸湿量为 0.89%,水在该环氧聚合物基复合材料中的扩散系数为 $1.21 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

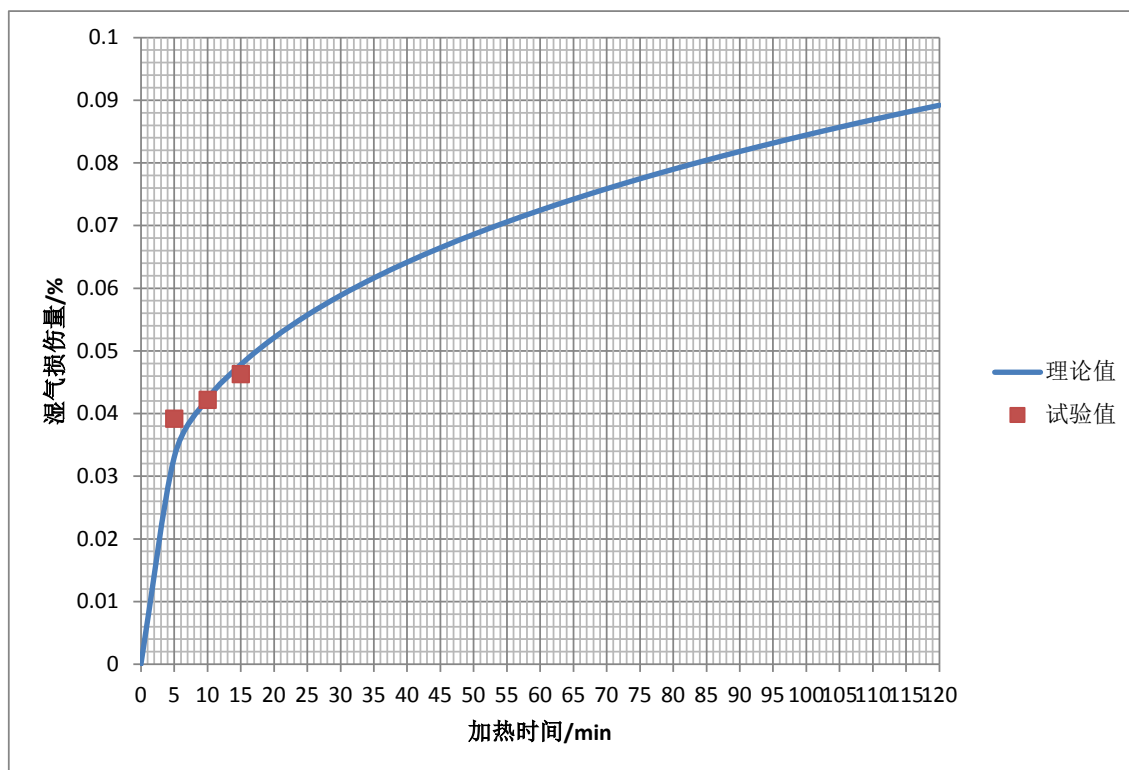


Figure 3. Variation curve of theoretical and experimental moisture loss under heating condition of 71°C

图 3. 在 71℃加热条件下理论和试验湿气损失量变化曲线

之前的试验已经证明, 吸湿平衡后的试验件在同样的高温条件下烘至工程干态(质量变化小于0.05%), 需要与试验件达到吸湿平衡几乎一样长的时间。假如湿气传出的过程与湿气传入的过程同样符合 Fick 第二定律, 在加热过程的初期试验件在任意时刻的湿气损失量可由式(3)计算:

$$M_t = 4(M_m - M_i) \sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} + M_i \quad (3)$$

利用公式(3)可以计算将该复合材料试验件在任意温度环境以及任意加热条件下的湿气损失量, 将该材料试验件在 71℃加热时理论湿气损失量和试验加热 5 分钟、10 分钟以及 15 分钟的湿气损失量绘制成图 3 所示的曲线, 结果显示试验值与理论值具有较好的一致性, 证明聚合物基复合材料湿气损失的过程近似于吸湿的可逆过程。

4. 结论

本文通过上述研究, 获得以下结论:

1) 聚合物基复合材料试验件在低于 71℃温度环境条件下进行夹具安装、升温以及试验时, 长时间(15 分钟内)将不会改变试验件的吸湿平衡状态, 在 82℃的温度条件下进行夹具安装、升温以及试验时, 应尽量控制时间不超过 10 分钟。

2) 聚合物基复合材料试验件在到达目标温度后保温和试验的时间, 对于 82℃和 120℃温度环境条件下应尽量控制在 10 分钟和 5 分钟之内, 但目前尚未证实试验过程中复合材料试验件湿气损失量超过 0.05%对力学性能的影响。

3) 聚合物基复合材料湿气损失的过程近似于吸湿的可逆过程, 但湿气损失过程对于 Fick 第二定律符合性需要进一步理论研究和大量样本的湿气损失量的测试验证。

参考文献

- [1] 胡保全, 牛晋川. 先进复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 107-108.
- [2] 郭永基, 颜寒, 肖飞. 环氧树脂热氧老化试验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(7): 1-3.
- [3] Shen, C.-H. and Springer, G.S. (1976) Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Material*, **10**, 2. <https://doi.org/10.1177/002199837601000101>
- [4] Ernest, G.W. (1990) Polymer Matrix Composites: Moisture Effects and Dimensional Stability. In: LEE, S.M., Ed., *International Encyclopedia of Composites* (NY 10010, Vol. 4), VCH Publishers Inc., New York, 279-323.
- [5] 美国运输部/联邦航空管理局. DOT/FAA/AR-03/19 聚合物基复合材料体系的材料鉴定与等同[Z]. 华盛顿: 运输部/联邦航空管理局, 2010.
- [6] 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.