

# 纤维及其复合材料老化机理研究进展

李树娟, 钟焕荣, 李 智, 于 亮

(广州合成材料研究院有限公司, 广东广州 510665)

**摘要:** 对于纤维及其复合材料而言, 潮湿、遇热、光照等环境条件对其力学性能的影响明显, 会导致其强度和刚度下降。本文阐述了国内外纤维及其复合材料的人工气候老化、热氧老化、光氧老化、湿热老化、臭氧老化等方面研究现状, 提出了纤维及其复合材料老化的一些主要机理。在探讨了一些新研究手段的发展和取得的成果的基础上, 进而展望了纤维及其复合材料老化研究存在的不足, 并提出纤维及其复合材料老化研究的趋势。

**关键词:** 纤维及其复合材料, 老化, 力学性能

**中图分类号:** TQ 31

## A Review on Aging Mechanisms of Fiber and Fiber Reinforced Composites

LI Shu-juan, ZHONG Huan-rong, LI Zhi, YU Liang

(Guangzhou Research Institute Co. Ltd. of Synthetic Materials, Guangzhou 510665, Guangdong, China)

**Abstract:** Such environmental factors as hydrothermal, heat and UV have a negative effect on the mechanical properties of fiber and fiber reinforced composites, making their strength and stiffness declined. The studies on the artificial climate aging, thermal oxidation aging, photo oxidation aging, hydrothermal aging and ozone aging of fiber and fiber reinforced composites were summarized, and the main aging mechanisms were introduced. In addition, the disadvantage and trend of the studies on the aging of fiber and fiber reinforced composites were pointed out.

**Key words:** fiber, aging, mechanical property

纤维及其复合材料作为重要的高分子材料之一, 与国民经济及现代生活息息相关, 是农业、工业、交通运输、电子电器、军工等行业必不可少的重要材料<sup>[1]</sup>。尽管纤维及其复合材料因普遍具有许多金属和无机材料所无法取代的优点而获得迅速的发展, 但目前业已大规模生产的纤维及其复合材料还存在着机械强度和刚性差、耐热性低等缺点。而各行业对纤维及其复合材料的应用则要求有高的比强度和比刚度、优良的耐高低温性能以及耐老化和耐腐蚀性。然而, 纤维及其复合材料在使用条件中, 因各种外界因素, 使得纤维及其复合材料的内部连接产生疲劳, 分子长链断裂破坏而产生老化现象。2003年, 美国一名身穿 PBO 纤维及其复合材料制成的防弹衣的警察中弹身亡, 后调查主要原因是 PBO 纤维及其复合材料在遇热、光照和潮湿环境下的性能下降速度比原来预想要快<sup>[2]</sup>。纤维及其复合材料的老化对材料的性能影响具有举足轻重的作用。

导致纤维及其复合材料老化的因素主要有内因和外因两个方面, 内因主要是指材料的组成、链结构以及聚集态结构发生变化, 外因是指使用环境, 其中以光、热、湿、氧等因素对材料影响显著。纤维及其复合材料老化通常是在内因和外因相互作用下的复杂过程。

## 1 国内外研究热点

目前, 针对纤维及其复合材料的老化问题, 国内外研究较为广泛的有人工气候老化、热氧老化、光氧老化、湿热老化、臭氧老化。

### 1.1 人工气候老化

人工气候老化是指在实验室模拟户外气候条件进行加速老化试验, 主要模拟材料使用的外部环境, 如用氙灯模拟自然光。自然光中的紫外光会引起树脂基体中大分子链部分降解, 是造成聚合物老

化失效的主要因素<sup>[3]</sup>。研究发现,随老化时间的延长,基体与纤维及其复合材料基体界面发生降解,导致复合材料的横向抗拉强度最多下降34.8%,层间抗剪强度最多下降18.2%。氙灯照射会导致材料表面的环氧树脂发生化学反应,使部分分子发生链断裂或交联,而在表面产生微裂纹、龟裂以及纤维及其复合材料裸露。

朱春芽等人研究了氙灯人工加速老化条件下191#不饱和聚酯玻璃钢力学性能变化规律,并对其表面形貌和失光率进行了表征。后固化和物理老化导致材料的力学性能呈现出一种先增大后减小的趋势,层间剪切强度则呈下降趋势,表面失光率增大,有明显裂纹。老化1800h后抗弯强度保持率为92%,抗剪强度保持率为53%,说明玻璃钢耐氙灯老化性能较差<sup>[4]</sup>。

K. Liao等<sup>[5]</sup>研究了氙灯人工加速老化条件下191#不饱和聚酯玻璃钢力学性能变化规律,并对其表面形态研究发现将一种拉挤成型玻璃纤维及其复合材料增强复合材料放在不同温度水中和不同浓度盐溶液中,材料在水和盐溶液中的老化导致弯曲性能降低,玻璃纤维及其复合材料断裂镜面区可以看到明显的降解,还能发现失效面部分纤维及其复合材料的树脂基体明显减少。

K Smarts等<sup>[6]</sup>人用pH为4.7的水溶液模拟酸雨多发地域的环境,研究单向玻璃纤维及其复合材料增强环氧树脂复合材料在酸雨和湿热环境下的吸湿-干燥循环老化行为。结果显示两种老化吸湿过程基本符合菲克(Fick)扩散模式,随吸湿-干燥循环次数的增加,材料的力学性能和玻璃化转变温度( $T_g$ )均有所降低。酸雨老化条件下,材料的力学性能和玻璃化转变温度降低程度较大,材料的界面脱粘较严重,二次干燥可使界面脱粘部分恢复。

曹晓国等<sup>[7]</sup>采用中性盐雾条件模拟海洋大气环境,研究玻璃纤维及其复合材料复合材料(GFRP)力学性能的变化。研究发现GFRP吸收水分而增重,盐雾老化初期,水对基体的增塑使材料出现“增韧”现象——压缩强度和层间剪切强度略有增加,但总体上力学性能随盐雾老化时间的增加呈下降趋势,老化初期下降速率最快;抗拉强度随老化时间增加呈指数下降。

## 1.2 热氧老化

热和氧是聚合物发生老化的一个重要环境因素。热氧人工加速老化将材料长期暴露在热空气老化箱

或烘箱内,通过其静态/动态力学性能等的变化来表征热氧化条件对复合材料结构与性能的影响,研究热氧老化机理。热氧老化过程受到诸如氧、热和杂质等许多因素的影响,使老化的行为和机理极为复杂。目前认为热氧老化的机理是自由基反应,包括链引发、链增长、链终止三个阶段,是一个自动氧化反应过程。首先,加工过程中的高温和高剪切力或者催化剂残留物的作用会导致聚合物分子断裂,产生活性很高的烷基自由基,烷基自由基快速与聚合物中吸附的氧气分子反应形成过氧化自由基,过氧化自由基从高分子链中获得一个氢而形成过氧化物,同时形成一个新的自由基。过氧化氢通过裂解或歧化反应生成更多的自由基,通过进一步的链增长、链转移及链终止反应,使高分子链发生断裂或交联。分子链断裂反应的结果是使聚合物分子量下降,材料变软变黏,强度和刚度降低。交联的结果是使材料变脆,韧性和延伸率降低。热氧老化的发生与温度、氧浓度、聚合物中所含杂质的种类及浓度等因素有关。

Gijsman<sup>[8]</sup>研究了尼龙46和66在热老化箱内的高温分解情况,经过长时间后发现在145℃高温下,尼龙46比66的耐热氧老化性能要好,这主要由于外界氧难以通过尼龙46表面向内部扩散所致,分解过程主要受热氧老化的第一阶段(自由基的形成)所控制。

Akay等<sup>[9]</sup>研究了纤维及其复合材料类型及暴露在高温环境中对碳纤维及其复合材料/双马来酰亚胺层间剪切强度和冲击强度影响,对试样在210℃、230℃及250℃三个温度进行了热空气老化。结果发现树脂基体、纤维及其复合材料与树脂基体界面发生了老化。当老化温度越高,试样的层间剪切强度和单位韧性断裂面积上峰值强度降低越明显,冲击试样的破坏方式由老化前的脆性破坏变成老化后的分层破坏。

张艳萍等<sup>[10]</sup>对碳纤维及其复合材料/环氧树脂不同温度下的热氧老化行为进行了研究,得出:不同温度下材料的失重率随老化时间的增加呈指数增加,且温度越高,失重率越大;在100℃、150℃的热氧老化下,老化前期材料弯曲强度保留率增大并达到最大值,而在老化中后期则呈线性下降;低于150℃时发生的老化主要是物理老化,当温度达到150℃时既有物理老化、又有化学老化。

雷文等<sup>[11]</sup>研究了偶联剂对聚酯树脂/大麻纤维及其复合材料复合材料力学性能的影响,将材料在105℃下热氧老化600h后发现:偶联剂KH570处理

对复合材料力学性能的总体改善效果最佳,经偶联剂处理的复合材料在老化前后的红外吸收峰变化不明显;SEM 观察表明,经偶联剂处理的纤维及其复合材料可较均匀地分散在聚合物基体中,老化前后两者间的界面黏结良好。

### 1.3 光氧老化

受自然光、紫外光等光源照射后所引起的老化降解反应称为光氧老化。目前对各种纤维及其复合材料光氧老化过程的研究,普遍认为光氧老化是纤维及其复合材料无规降解过程,老化的结果是使纤维及其复合材料分子量快速降低,分子链内的化学键大量断裂。高分子纤维及其复合材料光氧降解过程是自由基反应和非自由基反应的结合。首先,高分子链中的含氧量不断增加,在光照作用下形成自由基,进一步诱发光氧化反应,使纤维及其复合材料大分子降解。另外,分子链中的双键等化学键也是引发光氧化的诱因<sup>[12]</sup>。另外,湿度对某些高分子的光氧老化影响较大,常起催化光氧老化的作用,影响材料光氧老化的因素较多。Evelyne 研究 PBO 纤维及其复合材料的性能发现其耐热性优异,但对紫外光敏感,340nm 的紫外光照射 450h 后 PBO 带状织物强力损失可达 98%<sup>[13]</sup>。

刘晓艳等<sup>[14]</sup>比较了 Kevlar29 纤维及其复合材料和 PBO 纤维及其复合材料的耐光性,发现在紫外光照射 160h 后,Kevlar29 纤维及其复合材料的强度保持率仍为 70%,而 PBO 纤维及其复合材料则不到 50%。

Peter 的报道表明,PBO 纤维及其复合材料经紫外光照 270h 后其强度大幅降低,ATR-FTIR 图谱显示在  $3200\text{cm}^{-1}$  和  $1685\text{cm}^{-1}$  处分别出现了新的吸收峰,对应于次级 N-H 键和 C=O 键的拉伸振动,并由此推断在光照过程中发生了噁唑环的开环并导致力学性能降低<sup>[15]</sup>。

2006 年 Zhang H. 等人<sup>[16]</sup>研究了 UV 辐射对 PPTA 纤维及其复合材料的拉伸性能和结构的影响,通过使用力学测试、SEM、XRD、DSC、DMA 和 ATR-IR 对 TWaron2000 对位芳酰胺纤维及其复合材料的力学和结构性能进行了表征,结果显示经过 UV 辐射后纤维及其复合材料的力学性能明显下降,在空气中由于光诱导发生的断链以及端基氧化而使纤维及其复合材料的表面和缺陷区域发生恶化,虽然结晶区域可能发生一些重排,但是结晶结构几乎没有发生改变。

### 1.4 湿热老化

湿热环境对复合材料的影响主要是造成树脂

基体、增强纤维及其复合材料以及树脂-纤维及其复合材料粘接界面的不同程度的破坏,温度变化易产生热应力损伤,而水对结晶性的破坏易产生裂纹扩展、对基体有增塑作用等<sup>[17]</sup>。

Tsai 等<sup>[18]</sup>研究碳纤维及其复合材料/玻璃纤维及其复合材料混杂复合材料对水的吸收和扩散行为,结果表明:在浸泡前期,复合材料质量变化符合菲克(Fick)扩散理论,但随着时间的延长而不再符合 Fick 扩散模式;剪切性能和  $T_g$  均随吸水量的增加而下降;水浸泡后试样不发生开裂,热稳定性和力学性能保留率较高(干燥后),水分对纤维及其复合材料基体界面的破坏较小。

过梅丽等<sup>[19]</sup>研究 T300/5405 和 T300/NY9200 两种复合材料的湿热老化,结果表明:在  $80^\circ\text{C}$  水浸湿热老化条件下,两种复合材料的老化机理主要是水分对基体的塑化/溶胀作用以及因树脂与纤维及其复合材料膨胀的不匹配所产生的内应力引起的微观开裂。

肖迎红<sup>[20]</sup>曾在对玻纤增强热塑性聚酯复合材料湿热老化研究中发现,由于水分子扩散至材料内部,材料界面脱粘,从而使复合材料老化后力学性能明显降低。

### 1.5 臭氧老化

臭氧老化主要作用于不饱和键的烯烃聚合物材料,臭氧分子的作用使双键的  $\pi$  键极化,然后与臭氧作用形成分子臭氧化物,分子臭氧化物不稳定,分解成过氧化离子和酮,致使纤维及其复合材料大分子断裂。有研究表明臭氧作用下应力会加速高分子材料的老化<sup>[21]</sup>。

另有大量研究表明,在臭氧环境下应力改变材料大分子结构后能影响到材料的耐老化性能。Popov 等人<sup>[22]</sup>研究应力对聚丙烯老化性能的影响,发现在臭氧及氧同时存在环境下应力对纤维及其复合材料的老化并不只是加速作用,亦可产生稳定和阻碍作用。冀克俭等人<sup>[23]</sup>利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究碳纤维及其复合材料发现,经臭氧氧化处理后的碳纤维及其复合材料明显改善了与环氧树脂间的界面粘结,使其复合材料的层间剪切强度明显提高。研究表明,碳纤维及其复合材料经臭氧表面处理后加了碳纤维及其复合材料表面上的羟基或醚基官能团。

## 2 主要机理

### 2.1 游离基反应机理

有研究表明,高分子材料在光、热和氧共同作

用下老化是一个自动催化过程,主要是按照游离基反应历程进行:在整个反应过程中,引发阶段的反应因需要的反应活化能高,是较难进行的一步。链的增加阶段的反应活化能很低,极容易进行,高聚物热氧化的引发难易程度,取决于材料的分子结构。通常氧引起的自由基在分子链上各个位置都有可能产生,反应的主要产物是过氧化氢,在适当的条件下,过氧化氢分解为游离基。而氢过氧化物分解反应活化能较高,反应较慢,所以高聚物的氧化速度由它来决定。当高聚物分子被引发后会产生活性中心,氢过氧化物在分解时也会产生活性中心,且后者比前者所需要的能量要少得多,所以氧化过程具有自动催化的特点,这些游离基能进一步引发链的连锁反应。但 Scott<sup>[24]</sup>则认为这种传统观点中 C-C 和 C-H 极性键的均裂或者氧直接与聚合物反应产生的自由基的引发作用是值得商榷的。

此外,有研究表明烯烃类的光氧老化与热氧老化机理之间的差别仅在于链引发,亦即只是在游离基发生机理上不同,后面的链增长和链终止机理可能完全相同。一般认为光氧老化反应的引发一般可以分为以下三个过程:即主光化学引发反应,次光化学引发反应,黑暗反应<sup>[25]</sup>。光氧反应过程中所产生的过氧化氢、酮、羧酸以及高分子光氧反应一旦开始后,一系列新的引发反应可以取代原来的引发反应,吸收紫外光后,可以再引发新的光氧化反应。

## 2.2 离子-分子机理

这种机理认为高分子材料分解脱 HCl 反应的引发,起因在于 C-Cl 极性键及邻近受其能量活化的 C-H 键,使相邻的碳原子上的氢带上部分正电荷,于是在静电吸引力作用下,形成了活化环状体,发生电子的转移,脱出 HCl 和在主链上形成双键。双键是一个活泼官能团,例如在烯丙基氯结构的超共轭效应的作用下,使脱 HCl 的反应继续进行,以致产生共轭双键结构。另一种观点认为,活泼的 HCl 的存在,在活化环状体中,由于电子的迁移导致材料催化脱 HCl。关于聚氯乙烯分解脱出的 HCl 对聚氯乙烯分解的作用,研究得较多,但说法不一,多数意见认为 HCl 有加速作用<sup>[26]</sup>。

## 2.3 扩散控制论机理

化学介质对高分子材料的老化可以理解为聚合物材料在化学介质中发生的,并引起材料性能变化的化学与物理过程的总和。Troev 等<sup>[27]</sup>研究了聚氨酯在有机酸中的降解,发现聚氨酯表面与材料内

部的降解程度差距很大,只有当流动的介质渗透到固态的高分子材料内部去,它们之间的相互作用才能实现。介质分子是怎样扩散穿过固态的聚合物的,现在有两种观点<sup>[28]</sup>。最先提出的是 Barrer 的聚合物内部的热能起伏论,另一些工作者则提出扩散的自由体积论。后者认为聚合物中变动不定的局部密度会造成自由体积或空穴,当一个足够大的空穴在渗入分子附近时,分子即移入或跳入空穴之中来达到迁移,这两种理论都认为在扩散过程中牵涉的聚合物链段数目随扩散分子的尺寸的增大而增加。

## 3 结语

国内外的研究侧重于纤维及其复合材料老化后宏观性能的变化,主要从外观和力学性能两方面进行研究,对微观结构变化以及老化机理的研究缺乏深入和系统的探讨。研究者大多选取的环境为单纯湿、热或湿热作用下材料的性能变化,而对模拟材料的实际使用环境的光、热、氧、湿度、生物因素等综合环境因素的研究少且缺乏系统性,难以为选择材料提供科学依据。因此,针对纤维及其复合材料的老化研究,提出如下建议:

(1) 建立有关纤维及其复合材料加速老化的试验标准。

(2) 从微观上对纤维及其复合材料老化机理进行深入系统的研究。如采用无损检测技术研究高分子材料降解,结合老化机理和累计破坏理论从而找到微观机理和宏观性能的联系,建立动力学模型。

(3) 运用聚合物的溶胀理论和化学动力学进行研究。


(4) 借助数学方法和计算机模型建立人工加速老化失效规律与大气自然环境老化失效规律的相关性,并对材料的寿命进行分析及预测。神经网络模型是一种值得期许的方法。因为该方法寻找性能指标对加速条件的拓展关系式,并与统计方法结合处理加速老化试验结果。有高度灵活性和通用性,对问题自适应,用较少的实验数据得到较为可靠的寿命预测结果<sup>[29]</sup>。

## 参考文献

- [1] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q, et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 2594-2599.

- [2] 樊黎红, 钱军, 刘小云, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  涂覆法改善 PBO 纤维及其复合材料/环氧树脂界面剪切强度[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(4): 472–476.
- [3] H AIYAN ZH ANG. The mossbauer spectra of carbon-coated iron compounds nanocrystals produced by arc discharge [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, (18): 919–920.
- [4] 朱春芽, 赵晴, 孟江燕. 不饱和聚酯玻璃钢人工加速老化研究[J]. 失效分析与预防, 2008, 3(3): 12–16.
- [5] K. Liao[11] LIAO K, SCHU LTH EISZ C R, HUNSTON D L. Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP [J]. Composites: Part B, 1999, 30: 485–493.
- [6] SMART S K, CASSADAY A L, LU G Q. The biocompatibility of carbon nanotubes [J]. Carbon, 2006, 44: 1034–1047.
- [7] 曹晓国, 张海燕. 镀银  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉的制备及其导电性能研究[J]. 材料工程, 2007, (4): 57–60.
- [8] Gijssman P, Tummers D, Janssen K. Polym Degrad and Stab, 1995, 49: 121.
- [9] AKAY M, SPRATT GR, MEENAN B. The effects of long-term exposure to high temperatures on the ILSS and impact performance of carbon fiber reinforced bismaleimide [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 1053–1059.
- [10] 张艳萍, 熊金平, 左禹. 碳纤维及其复合材料/环氧树脂复合材料的热氧老化机理[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(5): 523–527.
- [11] 雷文, 杨涛. 不饱和聚酯树脂/大麻纤维及其复合材料复合材料的热老化[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009, (5): 36–40.
- [12] Irusta L, Fernandez-Berridi M J. Polym Degrad and Stab, 1999, 63: 113.
- [13] Evelyn Q. Development and evaluation of polybenzoxazole fibrous structures [R] USA: NASA Center, 1995.
- [14] 刘晓艳, 于伟东. 几种高性能芳纶纤维及其复合材料的耐光性评价[J]. 东华大学学报, 2007, 33(1): 96–100.
- [15] Peter J W, Hu Xiao-bo. Environmental effects on poly-p-phenylenebenzobisoxazole fibers. II. Attempts at stabilization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4): 3819–3829.
- [16] Zhang, H., Zhang, J., Chen, J. et al. Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 2761–2767.
- [17] 袁立明, 顾伯勤, 陈晔. 纤维及其复合材料增强橡胶基密封材料的热氧老化损伤研究( I ) 热氧老化损伤模型[J]. 润滑与密封, 2006, (1): 78–80.
- [18] T SAI T I, BOSZE E J, BARJAST E H E, et al. Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 432–437.
- [19] 过梅丽, 肇研. 航空航天结构复合材料湿热老化机理研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, (4): 51–54.
- [20] 肖迎红, 汪信, 陆路德, 等. 玻纤增强热塑性聚酯复合材料湿热老化研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 35–37.
- [21] Newland GC Influence of stress on the degradation of Polymer [J]. polymer Engineering Science 1965, 1(1): 145–156.
- [22] Popov AA. Oxidation destruction of polymer under mechanical load [J]. European polymer journal 1982, 18(2): 413–420.
- [23] 冀克俭, 邓卫华, 陈刚, 等. 臭氧处理对碳纤维及其复合材料表面及其复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2001, 31(5): 34–36.
- [24] Scott G. Polym Degrad and Stab, 1995, 48: 315.
- [25] Tidjani A, watanabe Y. Polym Degrad and Stab, 1995, 49: 299.
- [26] Troitskii B B, Troitskaya L S. Euro Polym J, 1995, 31(5): 533.
- [27] Troev K, Tsekova A, Tsevi R. J Appli Polym Sci, 2000, 50: 2565.
- [28] Troev K, Atanassov V L, Tsevi R. J Appli Polym Sci, 2000, 76: 886.
- [29] Freitag S, Beer M, Graf W, M Kaliske. Comput Struct, 2009, 87(19–20): 1187–1194.

# 纤维及其复合材料老化机理研究进展

作者: [李树娟](#), [钟焕荣](#), [李智](#), [于亮](#), [LI Shu-juan](#), [ZHONG Huan-rong](#), [LI Zhi](#), [YU Liang](#)  
作者单位: [广州合成材料研究院有限公司, 广东广州, 510665](#)  
刊名: [合成材料老化与应用](#)  
  
英文刊名: [Synthetic Materials Aging and Application](#)  
年, 卷(期): [2013\(6\)](#)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_hccllhyyy201306014.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hccllhyyy201306014.aspx)