

# CFRP 复合材料板材的耐水酸碱性能研究

韩 庆<sup>1</sup>, 韩 玮<sup>1</sup>, 刘海波<sup>1</sup>, 刘延峰<sup>1</sup>, 杨 超<sup>1</sup>, 王少强<sup>2</sup>, 咸贵军<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司技术检测中心, 山东 东营 257000; 2. 哈尔滨工业大学 土木工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 腐蚀环境下碳纤维增强环氧树脂(CFRP)复合材料的性能退化是影响材料与结构安全服役的关键。为获得 CFRP 板材在腐蚀溶液中的耐久性能, 将 CFRP 板材浸泡在水、酸与碱溶液中长达 150 d。通过水吸收、热力学测试与微观结构分析获得 CFRP 板材的长期性能演化。结果表明: 树脂板与 CFRP 板材在水、酸与碱溶液中的水吸收行为类似。在酸溶液中, 树脂板与 CFRP 板材均获得较高的水吸收量, 这是因为酸溶液促进了树脂的松弛作用, 为水分子的进一步侵入提供了更多的扩散空间。此外, 树脂的水解作用降低了树脂板与 CFRP 板材水吸收量。长期的加速老化导致 CFRP 板材拉伸强度退化高达 29.7%, 玻璃化转变温度退化高达 12.4%。CFRP 板材拉伸强度的退化主要由树脂的塑化与水解、纤维与树脂界面的脱粘所导致。碱溶液加速纤维与树脂界面脱粘、树脂水解, 这导致碱溶液浸泡下的 CFRP 板材拉伸强度退化远大于水与酸溶液, 其纤维与树脂界面完整性最差, 纤维表面没有树脂残留。CFRP 板材玻璃化转变温度的退化主要受控于树脂的塑化。酸溶液下玻璃化转变温度的退化程度远大于水与碱溶液, 这是因为酸溶液下 CFRP 板材拥有更高的吸水率, 导致树脂发生更严重的塑化作用。

**关键词:** CFRP 复合材料; 腐蚀溶液; 性能演化; 树脂塑化与水解; 界面脱粘

中图分类号: TU532

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2024)01-0093-10

## Hygrothermal resistance of CFRP composites in water, acid and alkali environments

HAN Qing<sup>1</sup>, HAN Wei<sup>1</sup>, LIU Haibo<sup>1</sup>, LIU Yanfeng<sup>1</sup>,  
YANG Chao<sup>1</sup>, Wang Shaoqiang<sup>2</sup>, XIAN Guijun<sup>2</sup>

(1. Technology Inspection Center of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China;

2. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology (HIT), Harbin 150090, China)

**Abstract:** The degradation of carbon fiber reinforced epoxy polymer (CFRP) composites in corrosive environment is the key to the service security of materials and structures. In order to obtain the aging resistance of CFRP plate in corrosive solution, CFRP plate is immersed in water, acid and alkali solution for 150 days. The long-term performance evolutions of CFRP plate are obtained by water absorption, thermal and mechanical tests, microstructure analysis. The results show that the water absorption behavior of resin plate is similar to that of CFRP plate in water, acid and alkali solution. In the acid solution, both the resin and CFRP plate have higher water absorption, which is because the acid solution promotes the resin relaxation and provides more space for the further ingress of water molecules. In addition, the resin hydrolysis reduces the water absorption of resin and CFRP plate. The long-term accelerated aging leads to a degradation of up to 29.7% in the tensile strength and 12.4% in the glass transition temperature of CFRP plates. The resin plasticization and hydrolysis, the interface debonding between fiber and resin are the main factors causing the degradation of tensile strength of CFRP plate. The alkali solution accelerates the debonding of the fiber resin interface and resin hydrolysis, which leads to a much greater degradation of the tensile strength of CFRP sheets soaked in alkaline solution than in water and acid solution. The glass transition temperature of CFRP plate is mainly controlled by the resin plasticization. The degradation degree of glass transition temperature in acid solution is much greater than that of water and alkali solution, which is because CFRP plate has higher water absorption in acid solution, resulting in more serious resin plasticization.

**Key words:** CFRP composites; corrosive solution; performance evolutions; resin plasticization and hydrolysis; interface debonding

收稿日期: 2022-09-16

修回日期: 2023-02-01

基金项目: 中国石化科技攻关项目(420075-1)

第一作者: 韩 庆(1972—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事设备设施检验检测研究. E-mail: hanqing293.slyt@sinopec.com

碳纤维增强环氧树脂(CFRP)复合材料具有轻质、高强、耐疲劳与耐腐蚀等优异性能<sup>[1-2]</sup>,在土木工程领域已得到了广泛的关注与应用<sup>[3-6]</sup>。相较于航空与航天工程,土木工程具有服役周期长、服役环境恶劣的特点,在潮湿、酸性、碱性、外界荷载的耦合影响下,可能造成CFRP的性能下降。此外,尤其是面对高温环境,CFRP中的网状结构会发生损伤,导致树脂性能退化加快<sup>[7-8]</sup>,进而降低CFRP材料与结构的服役可靠度、安全与寿命。

目前,国际范围内已有大量CFRP耐久性能相关研究,此类研究主要围绕温湿度、酸碱盐溶液、冻融循环、紫外老化等环境影响开展,依靠试验研究获得力学性能演化规律,并给出工程设计指标<sup>[9]</sup>。但对材料的退化机理研究较少,由于引起CFRP性能退化的主要因素是水分子的侵入,因此,在研究CFRP长期性能演化之前,有必要针对CFRP在各种溶液中的水吸收与扩散行为开展系统的研究<sup>[10-11]</sup>。

由于纤维不吸水,CFRP复合材料的水吸收主要来源于树脂基体、纤维与树脂界面。Fick扩散模型是最常见的水吸收模型,其水吸收过程与热传导方程类似<sup>[12-14]</sup>,复合材料在经过一段时间的水吸收后,复合材料内部与外部的水浓度差达到平衡,质量不继续增加。有关其他的非Fick扩散模型,水分子在复合材料内部的扩散受到吸水历史、材料内部性能变化的影响,水吸收还会偏离Fick定律,吸水过程不会出现平衡阶段。例如,水吸收模型还包括Two-stage模型和Langmuir模型<sup>[15]</sup>。在两阶段(Two-stage)水吸收模型中<sup>[16-18]</sup>,复合材料的水吸收分为初始的Fick扩散阶段与随后的树脂松弛阶段。第一个阶段的水吸收与扩散行为由浓度梯度决定,第二阶段中的水吸收与扩散行为由于纤维与树脂界面脱粘、树脂基体松弛的影响,进一步增加了水分子的侵入的扩散空间。在Langmuir模型中<sup>[19-20]</sup>,水分子以自由水(可自由移动)和结合水(不可随意移动)的形态存在于复合材料内部<sup>[21]</sup>。在浸泡的过程中,自由水由于浓度差进入到树脂内部,随后水分子与树脂分子相互作用形成氢键<sup>[22]</sup>。

水分子侵入到CFRP内部会不可避免地造成其性能的劣化。一般认为自由水不对树脂基体产生化学影响,自由水的存在只会在CFRP内部产生湿热溶胀,降低纤维与树脂界面的粘结性能。相比之下,结合水与树脂基体内部极性基团发生相互作用,打破树脂基体内部原始的范德华力与

氢键,导致树脂发生塑化作用。此外,在长期的浸泡环境下,结合水会打断树脂主链发生水解作用<sup>[23-24]</sup>。

洪斌<sup>[25]</sup>通过Taguchi理论研究了拉挤工艺参数对环氧树脂基CFRP板材的影响,并给出了的拉挤工艺最优参数。同时将CFRP板材浸泡在水、碱溶液中,研究了CFRP板材的性能演化规律与机理。相关研究表明,CFRP板材在较低温(20、40℃)腐蚀溶液浸泡下的水吸收行为满足Fick模型,树脂基体降解不明显,力学性能(拉伸强度、弯曲强度)退化不显著。相比之下,CFRP板材在较高温(60、80℃)腐蚀溶液浸泡下的水吸收行为偏离菲克模型,树脂基体降解明显,力学性能退化显著。

曲原<sup>[26]</sup>研究了蒸馏水与碱溶液环境浸泡下CFRP板材及树脂基体的力学性能退化的规律,并研究了不同温度(23、40、60℃)与不同厚度对退化速率的影响;同时采用光纤光栅传感器对CFRP板材和树脂的应变变化进行监测,研究结果可得树脂溶胀是CFRP板材在湿热环境下应变产生的主要原因。

张彦红<sup>[27]</sup>等人测试大量FRP材料在湿热环境下的拉伸性能演化规律,并建立了抛物线-直线衰减模型以预测FRP材料的长期寿命。Ray<sup>[28]</sup>测试了FRP材料在湿热环境中的界面性能演化机理,研究结果表明纤维与树脂界面脱粘是因为两者不同的膨胀系数,使得界面出现应力,当达到临界值时,界面发生脱粘。Iran<sup>[29]</sup>研究了GFRP和CGRP在湿热环境下的拉伸性能演化规律,研究表明在12个月的蒸馏水浸泡环境下,CFRP的拉伸性能未明显降低,而GFRP的拉伸性能显著降低,这是因为玻璃纤维与树脂的界面脱粘比碳纤维的更加严重。

综上所述,已有的大量研究主要集中在湿热环境下CFRP材料的水吸收行为与热、力学性能。大部分的研究仅是获得CFRP复合材料的长期性能演化规律,并未揭示相关的性能退化机理。当前论文针对采用真空灌注制备的CFRP板材,开展其在水、酸与碱溶液中的水吸收与扩散行为研究。采用拉伸、横向抗弯测试与动态热力学分析获得CFRP板材长期性能演化规律。采用扫描电子显微镜与傅里叶变换红外光谱测试揭示CFRP板材性能退化机理。通过本研究,为CFRP复合材料耐久性设计提供关键参数,可进一步推动CFRP复合材料在复杂土木工程环境中的应用。

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究采用的碳纤维布由上海石化提供, 密度为  $300\text{ g/m}^2$ , 环氧树脂为耐高温环氧树脂, 采用质量配比为  $100:16.5$  的 E51 环氧树脂与 HT-DA 固化剂配制而成. CFRP 板材采用真空灌注成型工艺制作, 树脂板通过将配制好的环氧树脂倒入钢模具后固化获得, 如图 1 所示. CFRP 板材与树脂板均放置在室温环境下静置固化 24 h, 然后放置于  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱环境中继续固化 2 h, 最后完成固化, 拆膜完成 CFRP 板材制备.

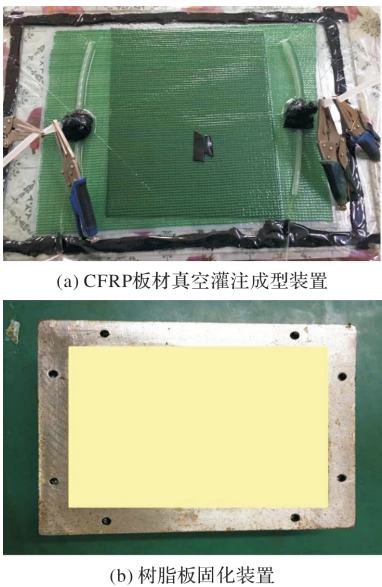


图 1 CFRP 板材与树脂板的成型装置

Fig. 1 The molding devices of CFRP and resin plates

1.2 实验方法

1.2.1 水吸收测试

CFRP 板材与树脂板的水吸收试样如图 2 所示, 采用精密切割仪将 CFRP 板材的水吸收试样切割为  $75\text{ mm}\times25\text{ mm}\times1.4\text{ mm}$ , 树脂板的水吸收试样切割为  $25\text{ mm}\times25\text{ mm}\times1.4\text{ mm}$ , 每种工况下准备 6 个试样. 在进行水吸收测试之前, 将试样放置在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱干燥 48 h, 使得树脂基体充分固化并去除初始的水分, 干燥处理完成后取出试样称量作为初始值. 将试样放置在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水槽内, 浸泡环境为蒸馏水、酸溶液和碱溶液. 每隔一段时间, 将试样取出并擦干后测试其质量, 称量完成后将试样迅速放回恒温水槽内.

1.2.2 拉伸强度测试

CFRP 板材与树脂板的拉伸性能测试参考规范 ASTM-D3039M<sup>[30]</sup> 和 ASTM D638-14<sup>[31]</sup> 进行. 采

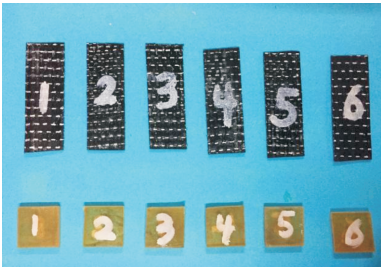


图 2 CFRP 板材与树脂板的水吸收试样

Fig. 2 The specimens of water uptake for CFRP and resin plates

用精密切割仪将 CFRP 板材切割成拉伸试样, 尺寸为  $250\text{ mm}\times25\text{ mm}\times1.4\text{ mm}$ . 采用  $50\text{ mm}\times25\text{ mm}\times2.5\text{ mm}$  的铝片用环氧树脂粘结在 CFRP 板材两端实现拉伸试样锚固处理, 如图 3(a)所示. 使用精密切割仪 (Secotom-50, Struers Ltd.) 将制备好的环氧树脂板材切割成骨棒拉伸试样, 如图 3(b)所示, 图中的具体尺寸列于表 1 中. 采用万能材料试验机 (HY-10080, 上海衡翼) 对 CFRP 于树脂板进行拉伸测试, 选定位移控制模式, 加载速率均设定为  $5\text{ mm/min}$ , 每组测试重复 5 个试样获得拉伸强度平均值.

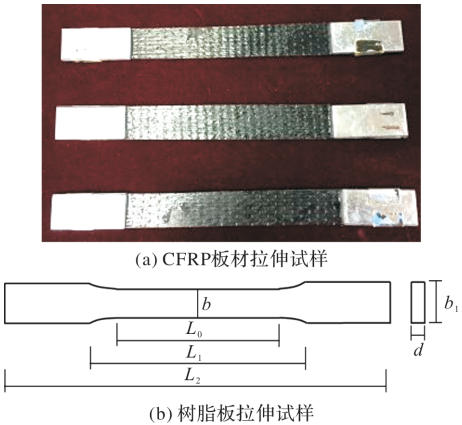


图 3 CFRP 与树脂板拉伸试样

Fig. 3 The tensile specimens of CFRP and resin plates

表 1 树脂拉伸试样尺寸

Tab. 1 The specimen dimensions of tensile tests for resin

符号	名称	具体数值/mm
$L_0$	加载段长度	48.0
$L_1$	两夹持段间距	76.0
$L_2$	试样全长	115.0
$b$	加载段宽度	6.0
$b_1$	试样宽度	19.0
$d$	试样厚度	4.0

1.2.3 横向弯曲强度测试

CFRP 板材的横向抗弯性能测试参考 ASTM D790-07<sup>[32]</sup> 进行. 测试试样尺寸为  $25\text{ mm}\times20\text{ mm}$

$\times 1.4$  mm, 采用万能材料试验机(HY-10080, 上海衡翼)对 CFRP 于树脂板进行弯曲测试, 选定位移控制模式, 加载速率均设定为 5 mm/min, 每组测试重复 5 个试样获得弯曲强度平均值。

#### 1.2.4 动态热力学性能分析

CFRP 与树脂板的动态热力学性能测试参考标准 ASTM E1640-99<sup>[33]</sup> 进行, 使用精密切割仪将制备好的 CFRP 板材和环氧树脂板材切割成动态热力学测试试样, 尺寸为 40 mm $\times$ 6 mm $\times$ 2 mm, 并设置 2 个平行试样。动态热力学测试(DMA)由 Q800 动态热力学分析仪(美国 TA 公司)完成, 测试模式采用单悬臂模式, 升温范围为室温(25 $^{\circ}$ C)到 250 $^{\circ}$ C, 升温速率为 5 $^{\circ}$ C/min, 振幅为 20  $\mu$ m, 振动频率为 1 Hz。

#### 1.2.5 微观结构分析

采用捷克 Czech TESCANA 公司生产的扫描电子显微镜(VEGA3)对 40 $^{\circ}$ C 下蒸馏水、酸溶液和碱溶液环境中浸泡 5 个月的 CFRP 板材拉伸测试的断面进行扫描电子显微镜测试(SEM), 以实现其微观结构分析。

采用傅立叶变换红外光谱测试, 分析试样中的特征官能团, 进而确定出树脂分子结构变化。树脂板在 40 $^{\circ}$ C 浸泡五个月后, 将其磨成粉末进行傅里叶变换红外光谱测试, 光谱仪(Nicolet iS 10, 赛默飞世尔科技公司, 美国)采集的波数设定为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水吸收与扩散

树脂板在水、酸与碱溶液中的水吸收行为如图 4 所示。由图中可以看出, 在浓度差的驱动下, 树脂的水吸收在初始浸泡阶段呈线性增长, 随后吸水速度减缓且逐渐趋于稳定。高温加速水分子扩散, 树脂的水吸收量随温度的升高而增大。在三种浸泡溶液下, 60 $^{\circ}$ C 下的水吸收在 1 500  $\text{s}^{1/2}$  均出现小幅下降, 这主要是因为随着水分子侵入到树脂分子链内部, 树脂基体中的亲水基团与水分子相互作用导致部分树脂分子链的水解。随后, 60 $^{\circ}$ C 下的水吸收二次上升, 这说明水分导致树脂发生松弛, 树脂分子链的间距增加, 导致纤维与树脂界面脱粘以进一步影响水吸收行为, 最终为水分子的进一步侵入提供了更多的扩散空间。

此外, 树脂在蒸馏水中的水吸收与碱溶液中类似, 而在酸溶液中的水吸收远大于蒸馏水与碱溶液, 这说明在酸溶液中, 水分子与树脂中的亲

水基团的反应加剧, 导致树脂分子链产生更严重的松弛作用。

综上可知, 树脂在上述三种液中的水吸收行为为受控于初始浓度差、树脂松弛与树脂水解作用。

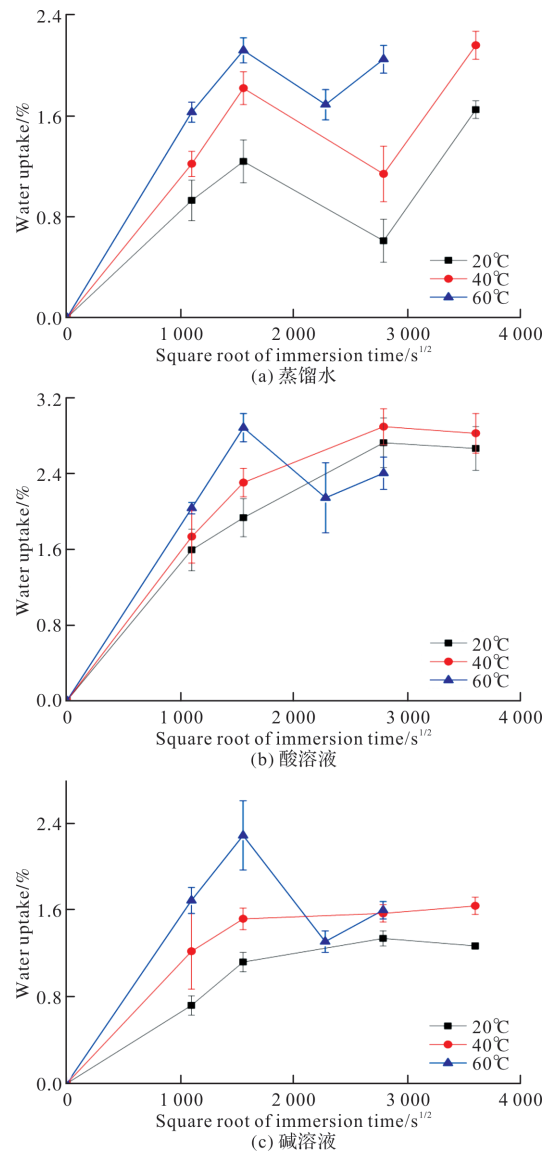


图4 树脂板材的水吸收行为

Fig. 4 The water absorption of resin plate

CFRP 板材在水、酸与碱溶液中的水吸收行为如图 5 所示。由图中可以看出, 在浓度差的驱动下, CFRP 板材的水吸收在初始浸泡阶段呈线性增长, 高温加速水分子扩散, CFRP 板材的水吸收量随温度的升高而增大。在蒸馏水浸泡下, CFRP 板材水吸收行为与树脂的水吸收行为类似。而在酸溶液下, CFRP 板材在 60 $^{\circ}$ C 浸泡下的水吸收在浸泡后期急剧上升, 这说明 CFRP 板材除了存在树脂的松弛作用外, 纤维与树脂界面的脱粘也为水分子的侵入提供了大量的扩散空间。相比之下, 在碱溶液浸泡下, CFRP 的水吸收行为在浸泡后期持续下降, 这说明碱溶液可促进树脂分子链的



水解。综上可知, CFRP 板材在上述三种溶液中的水吸收行为不仅受控于初始浓度差、树脂松弛与树脂水解作用, 还受纤维与树脂界面脱粘的影响。

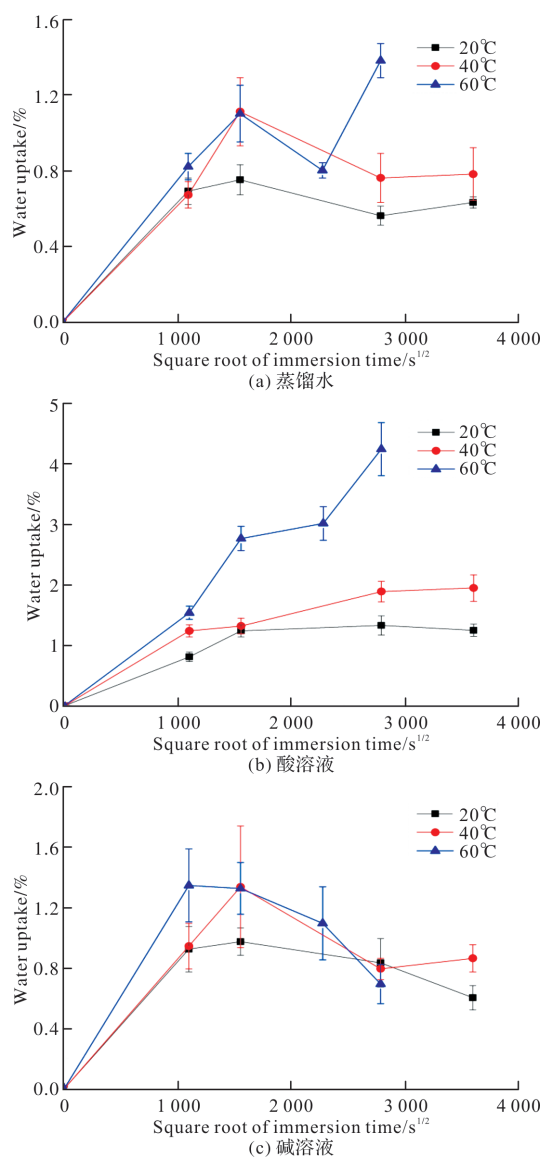


图 5 CFRP 板材的水吸收行为

Fig. 5 The water absorption of CFRP plate

## 2.2 拉伸强度演化

经测试获得初始树脂板的拉伸强度为 76.1 MPa, 经过湿热老化后的拉伸强度随浸泡时间的变化曲线如图 6 所示。在低温(20、40 °C)蒸馏水中, 树脂板拉伸强度的退化趋势无明显差异。在老化 30 d 之后, 树脂板的拉伸强度比原始强度下降了大约 10%。在浸泡 150 d 后拉伸强度出现了提升, 与初值相比下降了大约 24%。60 °C 水环境中浸泡的树脂, 拉伸强度出现了明显的下降, 在浸泡 30 天之后, 拉伸强度下降了 19.3%。在浸泡 60 d 后, 强度下降了 42.6%。随后, 树脂的拉伸强度逐渐趋于稳定, 在浸泡 90 d 的强度值与浸泡 60 d 相近。

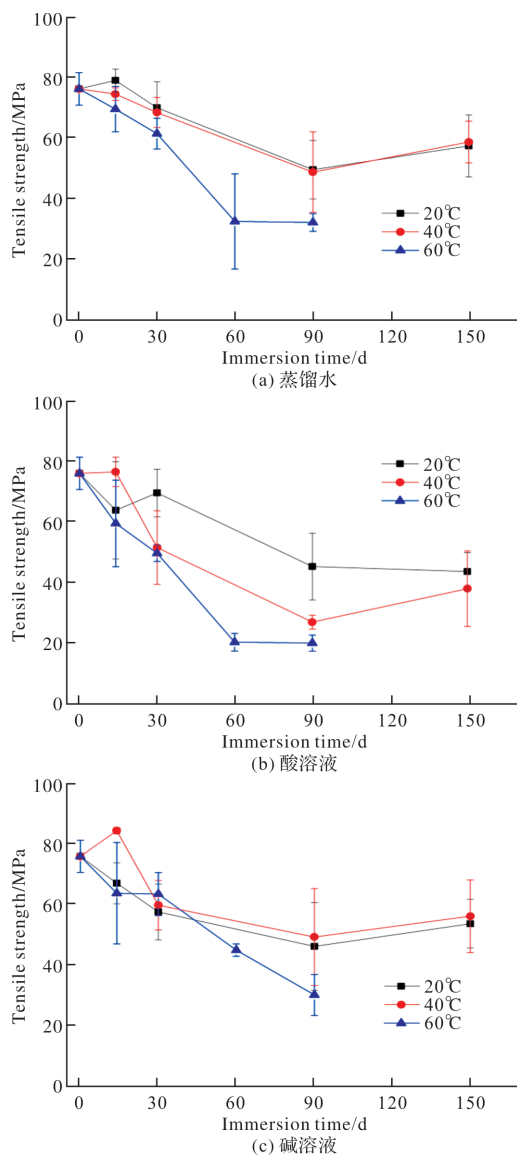


图 6 树脂板材的拉伸强度演化

Fig. 6 The evolution of tensile strength of resin plate

在酸溶液中浸泡的树脂, 拉伸强度在初始浸泡阶段急剧下降, 随后逐渐趋于稳定。20 °C 浸泡下的拉伸强度在浸泡了 90 d 后较初始强度下降了 34.5%, 在浸泡了 150 d 后较初始强度下降了 64.49%。而在浸泡了 150 d 以后拉伸强度增长, 较初始强度仅下降了 49.9%。相比之下, 60 °C 浸泡下的拉伸强度下降明显, 在浸泡 30 d 与 60 d 后, 强度分别下降了 34.6%、73.1%。随后, 拉伸强度逐渐趋于稳定, 浸泡 90 d 后拉伸强度值与浸泡 60 d 相近。

在碱溶液中浸泡的树脂, 20 °C 与 40 °C 浸泡下的拉伸强度退化趋势与在水浸泡下的相似。拉伸强度在 20 °C 浸泡 90 d 后下降了 39.1%; 拉伸强度在浸泡 150 d 后出现了上升, 与原始强度相比下降了 29.2%。40 °C 浸泡下的拉伸强度在 90 d 后下降

了35.0%；在浸泡150 d后，拉伸强度出现了明显提升，与原始强度相比下降了26.0%。浸泡在60℃中的拉伸强度一直呈下降趋势，在浸泡了60 d后拉伸强度较初始强度下降了40.7%，在浸泡了90 d后拉伸强度较初始强度下降了60.2%。

综上所述，树脂板的拉伸强度在酸溶液中的退化大于水与碱溶液，这是因为在酸溶液中，更多的水分子侵入到树脂内部，这导致了更严重的树脂塑化作用。

图7表示了CFRP板材经过湿热老化后的强度演化曲线。CFRP板材的初始拉伸强度为2.70 GPa。在20℃低温时蒸馏水浸泡150 d后强度退化率仅为5%，说明CFRP板材的拉伸强度无明显退化。而在40℃蒸馏水环境中浸泡30 d后拉伸强度退化了14.4%，随后CFRP板材的拉伸强度又有所提升，40℃蒸馏水浸泡150 d后的拉伸强度略高于20℃浸泡下的拉伸强度。这主要归因于CFRP板材在制备的过程中树脂基体未充分固化，长时间的湿热浸泡使得树脂基体发生后固化反应。在60℃的蒸馏水中，CFRP板材的拉伸强度大幅度下降，在浸泡90 d后下降了17.2%。这主要归因于环氧树脂基体因为水分的侵入导致了塑化与水解的发生，并导致纤维与树脂界面脱粘。

在20℃的酸溶液下的CFRP板材拉伸强度无显著退化，浸泡150 d后拉伸强度的退化仅为5%。相比之下，在40℃浸泡30 d后的拉伸强度退化了24.2%，随后拉伸强度又有所恢复，40℃浸泡150 d后的拉伸强度略高于20℃浸泡下的强度。拉伸强度在60℃酸溶液中浸泡90 d后退化了18.9%。

CFRP板材在20℃的碱溶液环境中浸泡的前30 d内，拉伸强度较初始值基本保持；在浸泡了150 d后，拉伸强度退化率为8.5%。在40℃碱溶液中的拉伸强度持续下降，在浸泡150 d后，拉伸强度退化率为14.8%。在60℃碱溶液中的拉伸强度退化最为显著，尤其在浸泡90 d后的拉伸强度与原始强度相比退化了29.7%。

综上所述可知，由于碳纤维具备优异的耐腐蚀性能，使得CFRP板材拉伸强度保留率远高于树脂板。此外，树脂的塑化与水解、纤维与树脂界面的脱粘是造成CFRP板材拉伸强度退化的主要因素。在碱溶液浸泡下，CFRP板材水解与界面脱粘更严重，导致拉伸强度退化远大于蒸馏水与酸溶液。

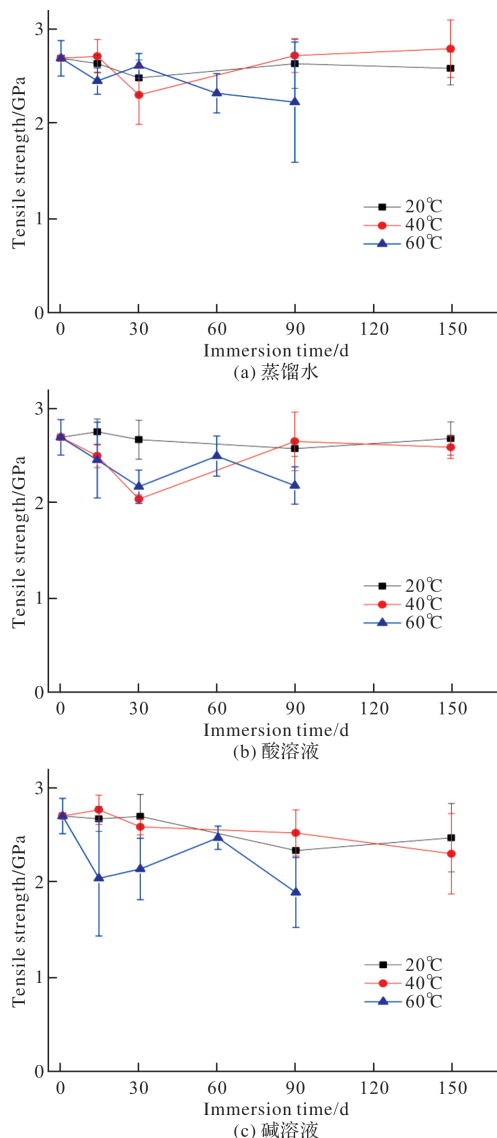


图7 CFRP板材的拉伸强度演化

Fig. 7 The evolution of tensile strength of CFRP plate

### 2.3 横向弯曲强度演化

图8表示了湿热老化后的横向弯曲强度随浸泡时间的变化曲线。试验测试获得原始CFRP板材的横向弯曲强度为118.4 MPa。CFRP板材浸泡在20℃蒸馏水中的横向弯曲强度几乎没有变化。40℃蒸馏水中，横向弯曲强度有微弱的退化，在浸泡150 d后，横向弯曲强度退化率在8%左右。相比之下，在60℃蒸馏水中的横向弯曲强度退化显著，在浸泡90 d后横向弯曲强度下降了47.6%。由此可知，浸泡温度对横向弯曲强度有显著影响，这是因为高温浸泡环境导致纤维与树脂界面发生了更严重的脱粘。

20℃酸溶液浸泡下的CFRP板材的横向弯曲强度退化缓慢，横向弯曲强度保留率在95%以上。CFRP板材的横向弯曲强度在40℃酸溶液下的退化显著，横向弯曲强度在浸泡150 d后退化率高达

32.5%, 相比之下, 横向弯曲强度在 60 °C 酸溶液中浸泡 90 d 后退化了 31%。

20、40、60 °C 碱溶液浸泡下的 CFRP 板材横向弯曲强度均呈现持续下降趋势, 并且弯曲强度退化程度随着温度的升高而增大。在浸泡 150 d 后, 20 °C 与 40 °C 下的横向弯曲强度分别下降了 30.1% 与 46.6%。相比之下, 在 60 °C 的碱溶液中浸泡 90 d 后, 横向弯曲强度下降了 55.4%。

综上所述, 高温加速纤维与树脂界面的脱粘, 这带来更显著的横向弯曲强度的退化。与蒸馏水和酸溶液相比, 碱溶液浸泡下的横向弯曲强度退化最为显著, 这主要是因为碱溶液加速了纤维与树脂界面的脱粘, 并且促进了树脂的水解。

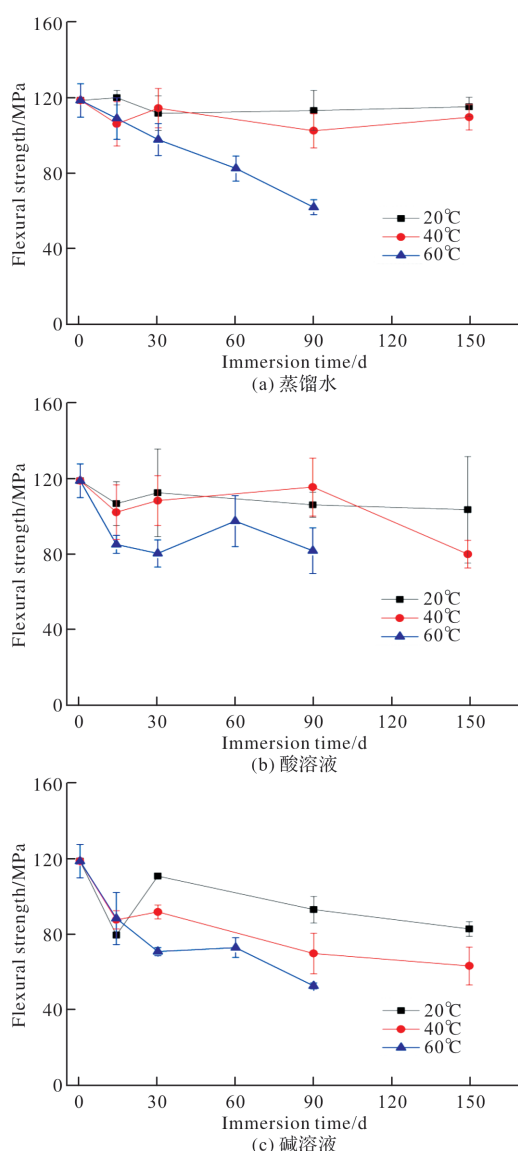


图 8 CFRP 板材的弯曲强度演化

Fig. 8 The evolution of flexural strength of CFRP plate

## 2.4 玻璃化转变温度演化

图 9 展示了在经过不同温度下的蒸馏水、酸溶液、碱溶液浸泡后  $T_g$  随浸泡时间的变化曲线。基于树脂基体的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的改变, 可以

用来反映基体内部分子结构的变化。试验测试获得原始树脂基体的  $T_g$  为 137 °C。在蒸馏水中,  $T_g$  在初始浸泡阶段有显著的退化, 随后逐渐趋于稳定。此外, 可以发现浸泡温度对  $T_g$  无显著的影响。在蒸馏水中浸泡 150 d 后, 20 °C 与 40 °C 浸泡下的  $T_g$  分别退化了 11.0% 与 9.6%。在 60 °C 浸泡 90 d 后, 树脂的  $T_g$  下降了 7.5%。这说明  $T_g$  的退化主要取决于树脂的塑化作用。当水分子进入到树脂基体中, 打破原始树脂分子链间的范德华力与氢键, 增大树脂分子链间的距离, 加剧了树脂的链段运动。

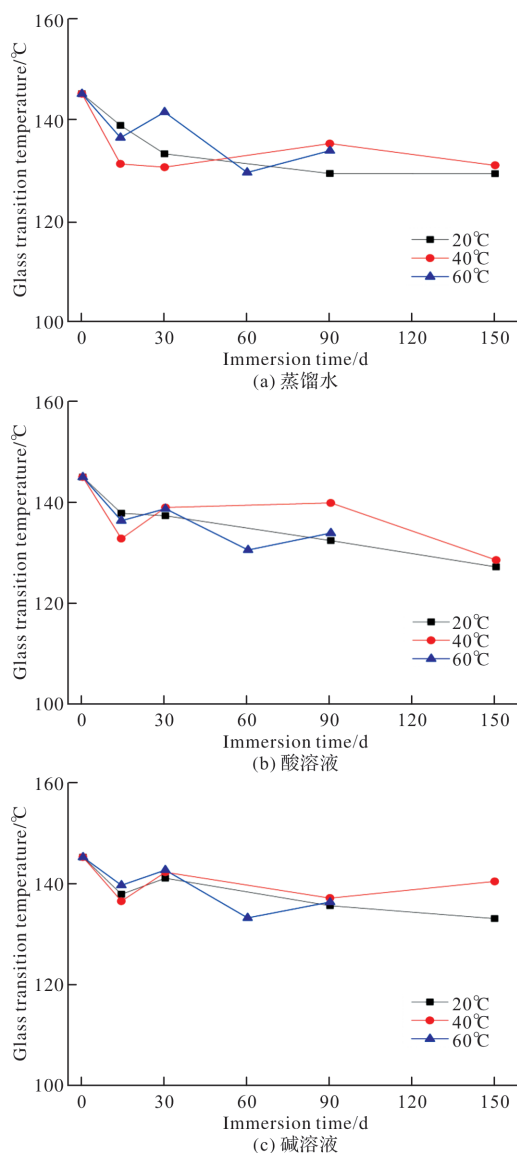


图 9 CFRP 板材的玻璃化转变温度演化

Fig. 9 The evolution of glass transition temperature of CFRP plate

在酸溶液与碱溶液浸泡下, CFRP 板材  $T_g$  的退化规律与蒸馏水中的类似。在酸溶液中浸泡 150 d 后, 20 °C 与 40 °C 浸泡下的  $T_g$  分别退化了 12.4% 与 11.0%。在 60 °C 浸泡 90 d 后, CFRP 板材  $T_g$  下降了 11.0%。相比之下, 在碱溶液中浸泡 150 d 后,

20℃与40℃浸泡下的 $T_g$ 分别退化了8.2%与3.4%。在60℃浸泡90 d后, $T_g$ 下降了6.2%。

综上可知,酸溶液浸泡下 $T_g$ 的退化程度远大于蒸馏水与碱溶液,这主要是因为酸溶液下CFRP板材拥有更高的吸水率,导致树脂发生更严重的塑化作用。

## 2.5 微观结构分析

在腐蚀溶液浸泡下,水分子的侵入是造成CFRP板材性能退化的主要因素。为了揭示CFRP板材热、力学在腐蚀溶液下的退化机理,采用扫描电子显微镜观测纤维与树脂界面的退化,傅里叶红外光谱仪检测树脂分子结构的变化,具体的实验结果如下。

### 2.5.1 扫描电子显微镜

在40℃腐蚀溶液中浸泡150 d后,CFRP板材的拉伸断口形貌如图10所示。可以看出,蒸馏水浸泡下CFRP板材的纤维与树脂界面完整性较好,纤维被树脂包裹,只出现局部的纤维与树脂界面的脱粘。酸溶液浸泡下CFRP板材的纤维与树脂界面完整性较水环境差,纤维与树脂界面脱粘显著,纤维表面仅残留少量的树脂。相比之下,碱溶液浸泡下CFRP板材的纤维与树脂界面完整性最差,纤维表面没有树脂残留。电镜观测的结果与CFRP横向弯曲性能的退化规律是一致的,碱溶液浸泡下纤维与树脂界面退化最为显著,这主要是因为碱溶液加速了纤维与树脂界面的脱粘。

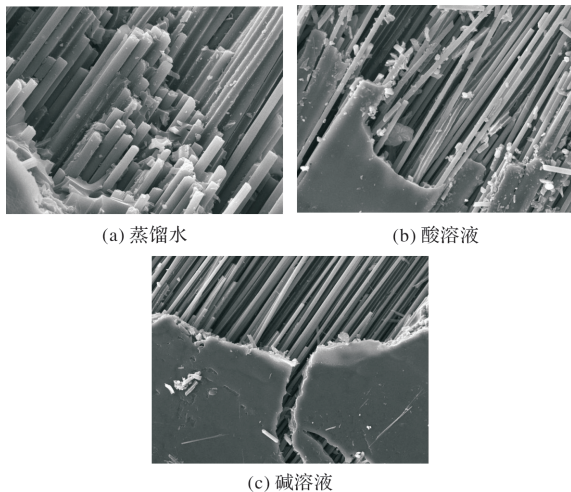


图10 CFRP板材的拉伸断口形貌

Fig. 10 Tensile fracture morphology of CFRP plate

### 2.5.2 傅里叶红外光谱

树脂板在40℃浸泡五个月后的红外光谱如图11所示。可以看出,树脂板的红外光谱峰值在浸泡前后无显著差异,这说明腐蚀溶液浸泡未导致树脂内部产生新的官能团。在波数3420处,三种腐蚀溶液浸泡后的红外光谱峰值均发生了变化,这说明树脂内部羟基(-OH)的含量发生了变化,主要是水分子侵入大树脂内部,与树脂极性集团结

合生成了新的羟基。与此同时,在波数2950处,三种腐蚀溶液浸泡后的红外光谱峰值也均发生了显著地变化,这对应树脂内部烷烃(-CH)的含量发生了变化,这主要是树脂链在水分子侵入后发生了水解反应。

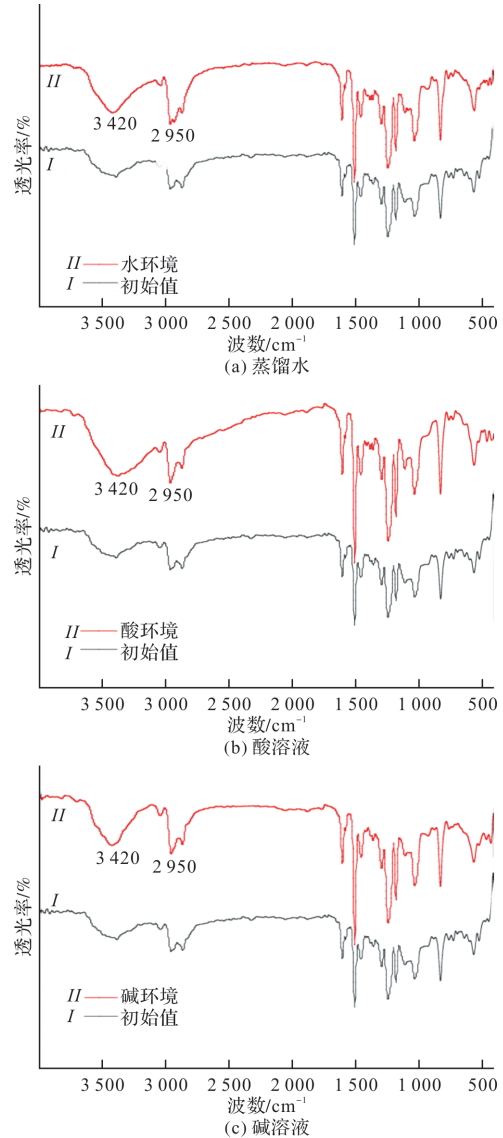


图11 树脂板的红外光谱

Fig. 11 Infrared spectrum of resin plate

## 3 结论

为了获得CFRP板材在腐蚀溶液中的耐老化性能,CFRP板材浸泡在水、酸与碱溶液中长达150 d。通过水吸收、热力学测试与微观结构分析获得CFRP板材长期性能演化。具体结果如下:

(1)树脂板与CFRP板材在水、酸与碱溶液中的水吸收行为类似。在酸溶液中,树脂板与CFRP均获得较高的水吸收量,这是因为酸溶液促进了树脂的松弛作用,为水分子的进一步侵入提供了更多的扩散空间。此外,树脂的水解作用降低了树脂板与CFRP板材水吸收量;



(2)树脂的塑化与水解,纤维与树脂界面的脱粘是造成CFRP板材拉伸性能退化的主要因素。相较于水与酸溶液,碱溶液浸泡下的CFRP板材拉伸强度退化最为显著,纤维与树脂界面完整性最差,纤维表面没有树脂残留,这是因为碱溶液浸泡加速了纤维与树脂界面的脱粘以及树脂的水解;

(3)高温加速纤维与树脂界面的脱粘,带来更显著的横向弯曲强度的退化。与蒸馏水和酸溶液相比,碱溶液浸泡下的横向弯曲强度退化最为显著,这主要是因为碱溶液加速了纤维与树脂界面的脱粘;

(4)浸泡温度对CFRP板材的玻璃化转变温度无显著的影响。酸溶液下玻璃化转变温度的退化程度远大于蒸馏水与碱溶液,这主要是因为酸溶液下CFRP板材拥有更高的吸水率,导致树脂发生更严重的塑化作用。

## 参考文献 References

- [1] 陈光明,赵程,成形,等. 持载对FRP-混凝土-钢双壁空心柱轴压承载能力影响[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2022,54(2):284-290.  
CHEN Guangming, ZHAO Cheng, CHENG Tong, et al. Effects of sustained load on the axial load-carrying capacity of hybrid FRP-concrete-steel double-skin tubular column[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech (Natural Science Edition), 2022, 54(2): 284-290.
- [2] 周玲珠,万钧涛,郑愚,等. GFRP筋与海水海砂高掺量粉煤灰自密实混凝土的粘结性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2022,54(2):211-219,236.  
ZHOU Lingzhu, WANG Juntao, ZHENG Yu, et al. Study on bond behavior of GFRP bars and self-compacting concrete mixed with seawater sea-sand and high-volume fly ash[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech (Natural Science Edition), 2022, 54(2): 211-219, 236.
- [3] 韩娟,刘伟庆,方海. 纤维增强树脂基复合材料在土木基础设施领域中的应用[J]. 南京工业大学学报:自然科学版,2020,42(5):543-554.  
HAN Juan, LUI Weiqing, FANG Hai. Application of fiber-reinforced resin matrix composites in the civil infrastructure field[J]. Journal of Nanjing Tech University: Nature Science Edition, 2020, 42(5): 543-554.
- [4] 常鑫泉,汪昕,刘长源,等. 预应力FRP板加固RC梁抗弯性能有限元模型可靠性评价[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(3):318-328.  
CHANG Xinquan, WANG Xin, LIU Changyuan, et al. Reliability evaluation of finite element model for flexural behavior of RC beams reinforced with prestressed FRP laminates[J]. Journal of Nanjing Tech University (Nature Science Edition), 2021, 43(3): 318-328.
- [5] 高鹏,袁大明,王田宇,等. 双向纤维布约束加固钢筋混凝土柱的FRP锚钉设计方法研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2022,54(2):278-283.  
GAO Peng, YUAN Daming, WANG Tianyu, et al. Study on design method of FRP anchor in RC columns confined with bidirectional FRP sheets [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech (Natural Science Edition), 2022, 54(2): 278-283.
- [6] 李承高,郭瑞,黄翔宇,等. 碳纤维增强树脂复合材料(CFRP)拉挤板材的楔形-挤压锚固机制[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2021,43(3):358-365.  
LI Chenggao, GUO Rui, HUANG Xiangyu, et al. Wedge-extrusion anchorage mechanism of pultruded CFRP plate [J]. Journal of Nanjing Tech University (Nature Science Edition), 2021, 43(3): 358-365.
- [7] 郭瑞,李承高,咸贵军,等. 碳-玻纤维混杂复合材料杆体的力学与耐久性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2022,54(2):174-183.  
GUO Rui, LI Chenggao, XIAN Guijun, et al. Study on mechanical and durability of carbon-glass fiber hybrid composite rod [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech (Natural Science Edition), 2022, 54(2): 174-183.
- [8] GUO R, XIAN G, LI F, et al. Hygrothermal resistance of pultruded carbon, glass and carbon/glass hybrid fiber reinforced epoxy composites [J]. Construction and Building Materials, 2022, 315: 125710.
- [9] WANG J, GANGARAO H, LIANG R F, et al. Durability and prediction models of fiber-reinforced polymer composites under various environmental conditions: A critical review [J]. J. Reinf. Plast. Comp., 2016, 35(3): 179-211.
- [10] 冯翌浩,王云英,陈新文,等. 纤维增强树脂基复合材料湿热老化行为的研究进展[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版),2022,36(1):41-52,85.  
FENG Yihao, WANG Yunying, CHEN Xinwen, et al. Research progress on hygrothermal aging behavior of fiber reinforced resin matrix composites [J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences), 2022, 36(1): 41-52, 85.
- [11] 马少华,许赞,许良,等. 湿热-高温循环老化对碳纤维增强双马树脂基复合材料界面性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2018,34(3):54-59,66.  
MA Shaohua, XU Zan, XU Liang, et al. The effect of hydrothermal-high temperature cyclic aging on the interfacial properties of carbon fiber reinforced bismaleic resin matrix composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(3): 54-59, 66.
- [12] XIAN G J, KARBHARI V M. DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 104(2): 1084-1094.
- [13] 朱礼宝,李永清,朱锡. 温度对玻璃纤维/环氧复合材料吸湿扩散行为的影响[J]. 航空材料学报,2021,41(6):74-80.  
ZHU Libao, LI Yongqing, ZHU Xi. Effect of temperature on moisture absorption and diffusion behavior of glass fiber/epoxy composites [J]. Journal of Aeronautical Materials 2021, 41(6): 74-80.
- [14] 喻健,何宇廷,冯宇,等. 环氧树脂基复合材料加筋板结

- 构吸湿行为研究[J]. 北京航空航天大学学报, 2021, 47(9): 1908-1917.
- YU Jian, HE Yuting, FENG Yu, et al. Study on moisture absorption behavior of epoxy resin matrix composite stiffened panel [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2021, 47(9): 1908-1917.
- [15] KARBHARI V M, XIAN G. Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: Moisture uptake [J]. Composites Part B: Engineering, 2009, 40(1): 41-49.
- [16] BAO L R, YEE A F. Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites: Part II - woven and hybrid composites [J]. Compos Sci Technol, 2002, 62(16): 2111-2119.
- [17] 雷永鹏, 康振航, 刘驻, 等. 孔隙率对碳纤维/尼龙 6 复合材料湿热性能影响的数值模拟研究[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1154-1166.
- LEI Yongpeng, KANG Zhenhang, LIU Zhu, et al. Numerical study on the effect of void content on hygrothermal performances of carbon fiber reinforced polyamide 6 composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1154-1166.
- [18] 袁应立, 王继辉. 两种玻璃纤维增强复合材料体系的湿热老化研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(10): 79-84.
- YUAN Yingli, WANG Jihui. Study on hygrothermal aging of two kinds of glass fiber reinforced composites [J]. Composites Science and Engineering, 2017(10): 79-84.
- [19] 王俊, 刘伟庆, 赵慧敏, 等. 载荷与氯离子耦合作用下玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料吸湿性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1173-1178.
- WANG Jun, LIU Weiqing, ZHAO Huimin, et al. Hygroscopic properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester composites under coupling action of load and chloride ion [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1173-1178.
- [20] CHENG Z, KONG F, ZHANG X. Application of the Langmuir-type diffusion model to study moisture diffusion into asphalt films [J]. Construction and Building Materials, 2020: 121192.
- [21] MUNOZ E, GARCIA-MANRIQUE J A. Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites [J]. International Journal of Polymer Science, 2015, 6: 1-10.
- [22] ZHOU J M, LUCAS J P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy [J]. Polymer, 1999, 40(20): 5505-5512.
- [23] 李风, 王亭沂, 张瑾, 等. 环氧乙烯基酯树脂及其复合材料高温高压矿化水条件下老化性能研究[J]. 复合材料科学与工程, 2022(8): 82-88.
- LI Feng, WANG Tingyi, ZHANG Jin, et al. Study on aging properties of epoxy vinyl ester resin and its composites under high temperature and high pressure mineralized water [J]. Composites Science and Engineering, 2022(8): 82-88.
- [24] 刘佳园, 杨明航, 孙鲁振, 等. 中温固化热熔环氧树脂耐湿热性能研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(9): 55-61.
- LIU Jiayuan, YANG Minghang, SUN Luzhen, et al. Study on the moisture and heat resistance of medium temperature curing hot melt epoxy resin [J]. China Plastics Industry, 2022, 50(9): 55-61.
- [25] 洪斌. CFRP 板材的拉挤制备工艺及其耐湿热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- HONG Bin. Study on the pultrusion process of CFRP plate and its hygrothermal durability [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [26] 曲原. CFRP 材料湿热老化性能及其尺寸加速效应试验与分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- QU Yuan. Heat aging properties and size accelerating effect of CFRP [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [27] 张彦红, 杨勇, 新姚勇, 等. 湿热环境下 FRP 的耐久性衰减模型研究//中国硅酸盐学会玻璃钢分会第二十届全国玻璃钢/复合材料学术交流会议暨中国玻璃钢/复合材料学科建设、学术发展 40 年回顾与展望活动论文集[C]. 武汉: 中国硅酸盐学会玻璃钢分会. 中国硅酸盐学会, 2014: 7.
- ZHANG Yanhong, YANG Yong, XIN Yaoyong, et al. Study on durability decay model of FRP in hygrothermal environment. The 20th National FRP/Composites Academic Exchange Conference of FRP Branch of China Institute of Ceramics, and the proceedings of the 40-year Review and Prospect of the Academic Development of FRP/composites in China [C]. Wuhan: FRP Branch of China Institute of Ceramics. China Institute of Ceramics, 2014: 7.
- [28] RAY B C. Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites [J]. Journal of colloid and interface science, 2006, 298(1): 111-117.
- [29] GAVARI M M, RAD A Y, GAVARI M M, et al. Environmental durability of materials and bonded joints involving fiber reinforced polymers and concrete [J]. 2008, 1042: 187-9.
- [30] ASTM international. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials, ASTM D3039/3039M[S]. United States: ASTM international, 2008.
- [31] ASTM international. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM D638 [S]. United States: ASTM international, 2014.
- [32] ASTM international. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, ASTM D790 [S]. United States: ASTM international, 2007.
- [33] ASTM international. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by dynamic mechanical analysis, ASTM E1640 [S]. United States: ASTM international, 2023.