

环境适应性设计与分析

# 碳纤维增强尼龙复合材料低温环境适应性试验设计与分析

陈建琼<sup>1,2,3</sup>, 杨万均<sup>1,2,3</sup>, 彭京川<sup>1,2,3</sup>, 张先勇<sup>1,2,3</sup>

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039;  
3.重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

**摘要:** 目的 设计碳纤维增强尼龙复合材料低温环境适应性试验, 分析低温环境中材料性能变化特征和老化规律, 研究该材料在低温条件下的环境适应性。方法 选取碳纤维增强尼龙复合材料的冲击强度为主要表征指标, 对制备的缺口冲击试样开展-50℃低温试验和寒冷低温气候的自然环境试验, 定期测试其冲击强度性能, 分析各试验条件下力学性能特征和老化趋势。结果 低温条件下碳纤维增强尼龙复合材料会发生明显脆化, 表现为冲击强度下降达40%以上, 而从低温恢复到常温状态, 该材料性能亦会恢复到稳定值附近。结论 针对碳纤维增强尼龙复合材料在低温环境下的环境适应性, 其低温使用时抗冲击能力会明显下降, 出现“脆化”现象, 但该材料低温贮存性能较为优异, 结合自然环境试验结果, 可认为, 低温环境下该材料具有较好的环境适应性。

**关键词:** 碳纤维增强复合材料; 低温; 环境适应性; 试验设计

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2017.12.007

**中图分类号:** TJ04

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2017)12-0035-05

## Design and Analysis of Environmental Worthiness Experiments for Carbon Fiber Reinforced Nylon Composites at Low Temperature

CHEN Jian-qiong<sup>1,2,3</sup>, YANG Wan-jun<sup>1,2,3</sup>, PENG Jing-chuan<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Xian-yong<sup>1,2,3</sup>

(1.Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2.Natural Environmental Test and Research Center of Science, Chongqing 400039, China;

3.Chongqing Engineering Institute for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT: Objective** To design environmental worthiness experiments of carbon fiber reinforced nylon composites at low temperature, analyze aging regularities and mechanics properties change in low temperature environment, and research the environmental worthiness of material at low temperature. **Methods** Impact strength of carbon fiber reinforced Nylon composites was taken as the primary character. Impact samples were test at -50℃. The impact strength was measured on schedule to analyze mechanical property and aging tendency in different experiment conditions. **Results** The carbon fiber reinforced Nylon composites became brittle and the impact strength fell 40% over at low temperature. But the composites material's impact strength would recover to original, when the temperature rose to normal from low. **Conclusion** The shock resistance of carbon fiber reinforced nylon composites used at low temperature falls apparently and becomes brittle. But the material has good low temperature storage performance. In combination with the natural test result, it can be deemed that the material has good h environmental worthiness.

**KEY WORDS:** carbon fiber reinforced nylon composites; low temperature; environmental worthiness; design of experiments

尼龙（PA，聚酰胺）是目前广泛应用的一种工程塑料产品，为了进一步扩大其应用范围，国内外开展了大量研究和开发，采用纤维增强以改变其力学性能是主要研究方向之一，常用的增强纤维有玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等<sup>[1]</sup>。近年来，随着碳纤维材料制备工艺水平的提高，价格的下降，以及优异的性能，以碳纤维为增强体，尼龙为基体的碳纤维增强尼龙复合材料越来越广泛地应用于航空、航天、兵器、船舶和民用领域<sup>[2-3]</sup>。碳纤维增强尼龙复合材料综合体现了碳纤维和尼龙各自的优点，具有质量轻、比强度高、弹性模量高、耐热性好、化学稳定性好的特点，既可以加工制作成各种管道、齿轮等零件，也可以用于结构支撑、箱体等结构件，开始大量代替某些金属制造产品<sup>[2]</sup>。随着其应用范围和领域的扩展，在各种极端环境下的环境适应性和耐环境老化性能也越来越受到研发和使用人员的关注<sup>[4]</sup>。在紫外辐射、氧、臭氧、水、温度、湿度、化学介质、微生物等环境因素的作用下，往往导致碳纤维增强尼龙复合材料出现性能改变或缓慢老化，但是如今关于复合材料的数据积累尚不足以支撑对新研复合材料环境适应性的预估<sup>[5-6]</sup>。

文中主要以一种采用 T100 短碳纤维作为增强体、尼龙 6 为基体混合后注塑而成的碳纤维增强尼龙复合材料为对象，通过实验室环境下的低温试验和寒冷低温气候的自然环境试验，研究该类材料在低温条件下的力学性能和长期低温作用的老化规律，获得该类材料在低温下使用和贮存的环境适应性。

## 1 表征参数的确定<sup>[7-9]</sup>

在 GJB 4239 中给出的环境适应性定义是产品在其寿命期预计可能遇到的各种环境作用下能实现其所有预定功能和性能和（或）不被破坏的能力。针对研究对象——碳纤维增强尼龙复合材料低温环境适应性，主要包括两个方面：一是低温下该材料的性能的变化是否满足预定使用要求或不被破坏，即低温使用性能；另一个是长期低温作用下该材料性能是否满足寿命期的贮存要求，即低温老化性能。虽然碳纤维增强尼龙复合材料具有拉伸、冲击、剪切强度等众多的力学性能指标，但此材料主要用于弹药箱体加工，抗冲击能力会直接影响弹箱的可靠使用。因此主要以冲击强度这项力学性能指标的变化率来评估该种碳纤维增强尼龙复合材料低温环境适应性，同时兼顾其外观变化。

## 2 试验设计

### 2.1 样品制备

碳纤维增强尼龙复合材料缺口冲击试样按照实际产品的工艺条件注塑成形，内部微观结构如图 1 所示。

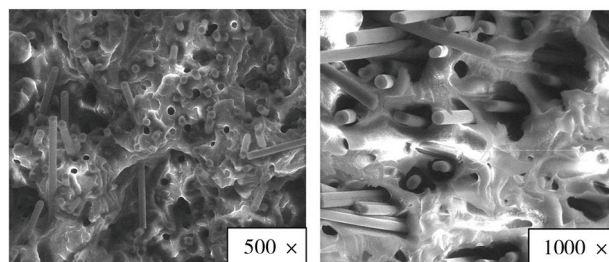


图 1 碳纤维增强尼龙复合材料内部结构

经检验，样品表面平整，无气泡、裂纹、分层、明显杂质和加工损伤等缺陷。为了保证力学性能测试一致性<sup>[10]</sup>，尺寸与厚度符合相关标准要求。每组缺口冲击试样平行样为 7 件。

### 2.2 试验方法与测试

该碳纤维增强尼龙复合材料制成的产品服役环境覆盖我国全部地区，在使用或贮存过程中会受到多种环境因素的影响，这就要求对其低温环境适应性应考虑我国极端低温条件。根据 GJB 1172.2 《军用设备气候极值 地面温度》给出的低气温极值 1% 时间风险概率为  $-48.8^{\circ}\text{C}$ ，而出现地区为我国黑龙江漠河，因此在考核此材料低温环境适应性时，设计了两种试验项目，分别是实验室环境下的低温试验和寒冷低温大气环境下的自然环境试验。实验室的低温试验考虑了试验温度裕度，设定为  $-50^{\circ}\text{C}$ ，为了同时得到该材料的低温使用性能和低温老化性能，试验时间设定为 480 h。自然环境试验选择了寒冷低温大气环境下的漠河自然环境试验站，开展为期 2 年的库内暴露试验。通过以上两项试验来评估此材料的低温环境适应性，试验项目及试验条件见表 1。

表 1 试验项目及试验条件

| 序号 | 试验项目   | 试验设施    | 试验条件                  | 试验时间  |
|----|--------|---------|-----------------------|-------|
| 1  | 低温试验   | 低温试验箱   | $-50^{\circ}\text{C}$ | 480 h |
| 2  | 自然环境试验 | 漠河试验站库房 | 库内暴露                  | 2 a   |

低温试验中，样品均匀放置在试验箱中，试验温度设置为  $-50^{\circ}\text{C}$ ，试验 24, 72, 120, 168, 240, 360, 480 h 后，取出两组试样进行冲击强度测试，其中一

组试样 2 min 以内完成冲击强度测试; 另一组试样在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , RH 为  $70\% \pm 5\%$  试验环境条件下恢复 24 h, 然后完成冲击强度测试。

自然环境试验中, 将样品水平放置于漠河试验站库内样品架上, 冲击试样缺口朝上, 暴露试验第 1, 3, 6, 12, 18, 24 个月, 取一组冲击试样在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , RH 为  $70\% \pm 5\%$  试验环境条件下恢复 24 h 进行冲击强度测试。

### 3 冲击强度的变化规律

#### 3.1 低温试验

此碳纤维增强尼龙复合材料制成的弹箱产品, 在实际服役过程中, 可能会遭遇跌落、碰撞等物理冲击, 因此该材料在低温环境下的抗冲击性能的高低直接决定了该材料弹箱产品低温使用性能的优劣。另外, 在低温环境下长期贮存过程中, 材料冲击强度是否会随时间逐渐降低, 产生老化现象, 可反映出该材料产品的贮存性能好坏。因此, 文中将低温试验后立即测试力学性能的试验定义低温使用性能试验, 将低温试验后恢复 24 h 测试力学性能的试验定义低温贮存性能试验。在这两种低温试验中, 碳纤维增强尼龙复合材料冲击强度的变化规律如图 2 所示。

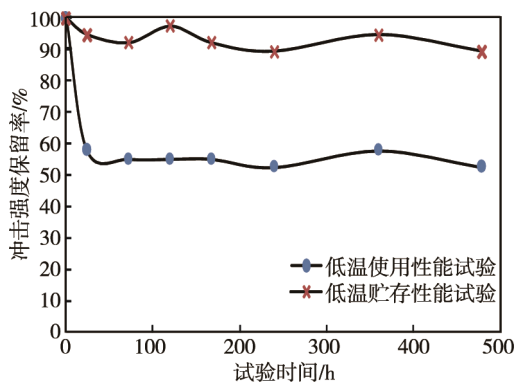


图 2 低温试验中冲击强度变化规律

试验过程中, 取样测试的样品均未出现粉化、开裂、变形或变色等外观变化现象, 但是从图 2 中碳纤维增强尼龙复合材料冲击强度在低温试验中的变化规律来看, 该材料的低温使用抗冲击性能出现了明显降低, 平均降幅达 40% 左右, 而低温贮存过程中抗冲击性能仅出现了极轻微下降, 平均维持在原始值的 93% 左右。从记录的冲击强度测试的断裂形态来看, 二者也有明显区别, 原始样和低温贮存性能试验样品冲击测试后全部为铰链断裂, 而低温使用性能样品全部为完全断裂, 两种不同的断裂形态如图 3 所示, 说明该材料在低温条件下韧性明显降低, 脆性显著增加。观察图 2 中的低温使用性能曲线可以发现, 低温

条件下, 该材料冲击强度虽然会大幅降低, 但不会出现持续的下降, 表现出较强的稳定性。因此, 可以认为, 这种材料在低温使用时, 只要降低后的性能不至于造成产品使用损坏, 便可认为其低温使用性能满足要求。



图 3 两种冲击断裂形态

#### 3.2 自然环境

为了验证实验室中得到的低温贮存性能变化结果, 在黑龙江漠河试验站开展了为期两年库内暴露试验, 通过对自然环境试验结果数据的处理, 得到此碳纤维增强尼龙复合材料冲击强度的变化规律如图 4 所示。

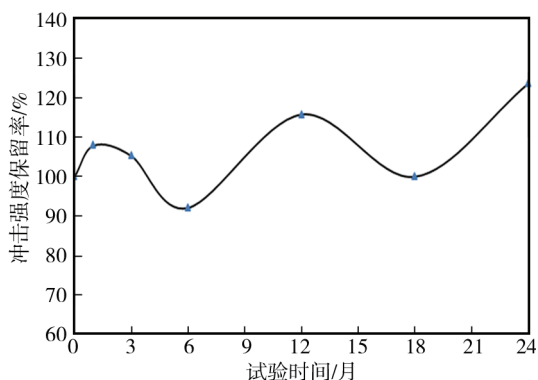


图 4 自然环境试验中冲击强度变化规律

在自然环境试验过程中, 该材料外观亦未发生任何变色、粉化、开裂或变形现象, 而且从记录的冲击强度测试的断裂形态来看, 每次取样测试均为如图 3 的铰链断裂, 这说明该材料在漠河库内环境下, 外观性能具有较好的耐环境性能。从图 4 冲击强度变化趋势来看, 其性能总体上呈现一个上升趋势, 最高升至原始性能的 124% (两年), 但是其测试结果也呈现一个明显的上下波动情况。

### 4 结果分析

针对低温使用性能的大幅下降, 分析认为主要是由于以下两种原因造成: 一是低温环境下, 碳纤维作为一种环境惰性材料, 其分子结构稳定, 环境对其影



响很小,尼龙基体材料冷缩特性会影响复合界面结合力,从而引起冲击强度降低;另一原因是低温使得聚酰胺高分子的基体和自由体积减少,链段运动性下降,无法产生大的塑性屈服,无法消耗和分散冲击能量,于是便表现为韧性下降,脆性增加,即冲击强度降低,断裂形态为完全断裂。

针对低温贮存性能,图3表明,20 d的 $-50^{\circ}\text{C}$ 低温持续作用下,冲击强度仅出现了极轻微的降低。这种变化主要是由于碳纤维作为一种环境惰性材料,其分子结构稳定,环境对其影响很小,而尼龙材料对环境变化较为敏感,两种材料的膨胀与收缩系数不一致,在常温—低温—常温的变化过程中,复合界面结合力会出现轻微下降,引起冲击强度降低。另外,可以认为,高分子材料的老化过程是分子间交联进程和分子链断裂进程之间的博弈过程。当交联进程大于断链进程时,材料冲击强度、硬度等指标升高。反之,这些指标会降低,出现表面粉化等现象,即发生老化,此时分子基团亦会发生一定变化。针对图4自然环境试验结果看出,材料冲击强度虽然有较大幅度波动,但两年的总体表现为一定的上升趋势,说明该材料尚未产生老化现象。图5是对该材料的傅里叶红外分析,可以看出,该材料在漠河自然环境试验和低温贮存试验中,其特征峰与原始样基本一致,分子基团未发生明显变化,这也证明了以上的分析结果。

从材料的冲击强度的波动情况来看,低温使用性能和低温贮存性能材料冲击强度波动幅度在8%左右,自然贮存中波动幅度约为20%。通过计算该材料每组测试数据的标准差发现,该材料冲击强度分散性最大可达到10%。因此,可以认为低温试验中使用性能和贮存性能的波动性主要与材料本身工艺有关,而自然贮存中性能的波动幅度远大于材料自身的分散性,这主要是由环境因素的作用引起的。分析样品的自然贮存环境条件和以前的研究结果可以看出,温度和湿度将是影响该材料性能变化的主要环境因素。样品取样测试时,均在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ ,RH为 $70\%\pm 5\%$ 环境下进行了两天的恢复,样品温度已与环境温度达到平衡,而该材料尼龙基材的酰胺基( $-\text{NHCO}-$ )具有吸水和脱水双面性,而测试前的短时间恢复处理尚不足以抵消长期贮存过程中吸附的水分变化。由于自然环境试验投试时间为6月,前期相对湿度较高, $-\text{NHCO}-$ 吸收一定的水分后,让其内部大分子尽量趋于自然取向和达到内部结晶和解晶的平衡,从而材料内部应力减小,脆性降低,冲击强度值有一定升高。试验6个月,正处于漠河相对湿度低的期间, $-\text{NHCO}-$ 吸附的水分会逐渐释放,使得材料冲击强度值出现下降,如此反复。这种湿度变化的影响叠加上材料自身的分散性,使得材料冲击强度出现了较大幅度的波动。

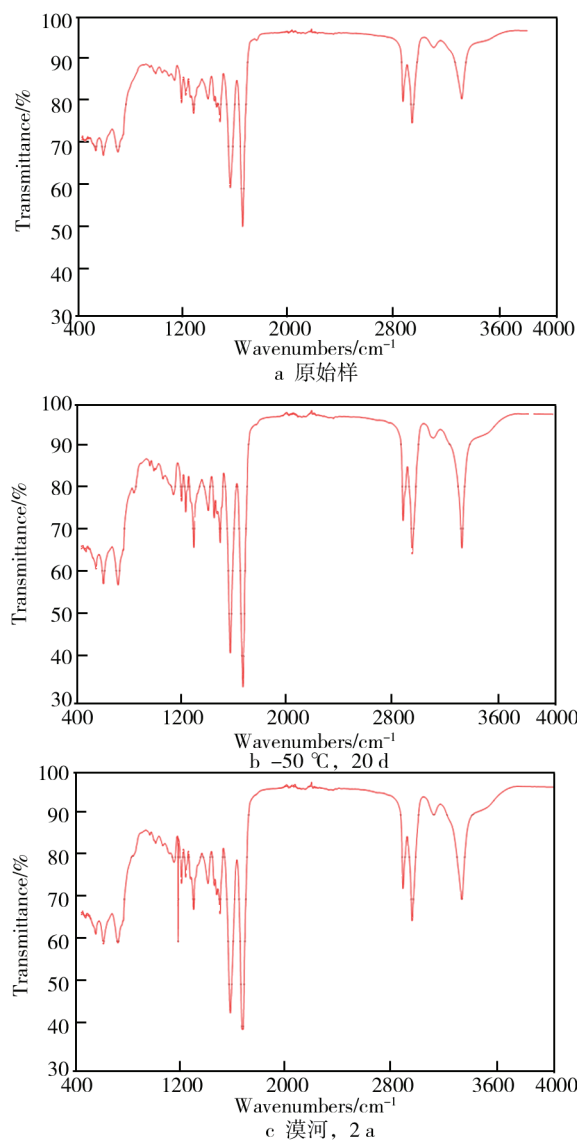


图5 傅里叶红外分析图谱

## 5 结语

要考核一种材料或产品的环境适应性,首先应确定环境条件和对象的关注指标<sup>[7-8]</sup>。文中针对碳纤维增强尼龙复合材料的低温环境适应性,根据其应用环境和用途,设计了实验室的低温试验和寒冷低温大气自然环境试验。以外观和冲击强度为指标,通过低温条件下的外观变化特征观测、低温贮存性能变化规律、低温使用性能以及材料在自然环境下暴露试验结果分析,可得到以下结论。

1) 该类材料在低温条件下不会出现粉化、开裂、变色、变形等外观老化特性。

2) 低温条件,该类材料易发生脆化,虽然使用性能仍满足要求,但冲击强度降低幅度达到40%以上。因此产品在低温环境使用时,应尽量避免过大的物理冲击。

3) 该类材料不管在实验室低温贮存试验中,还是

寒冷低温气候自然环境库内暴露试验中,均表现出优异的耐老化性能,两年自然环境试验不会产生老化。

综合该碳纤维增强尼龙复合材料低温条件下外观变化特征、使用性能和贮存性能变化规律来看,可以认为其具有较好的低温环境适应性。

#### 参考文献:

- [1] 刘志伟, 邓志. 改性尼龙 6 纤维的制备与性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(1): 19-21.
- [2] 殷宗莲, 杨万均, 肖敏, 等. 高低温条件下碳纤维增强尼龙复合材料的老化特征分析[J]. 装备环境工程, 2015, 12(3): 106-110.
- [3] 赵艳荣, 胡平, 梁继才, 等. 碳纤维复合材料在汽车工业中的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5): 95-98.
- [4] 潘峤, 韩保红, 汤智慧, 孙志华 等. 碳纤维增强复合材料的环境适应研究进展[J]. 环境技术, 2016(10): 102-106.
- [5] 于倩倩, 侯俊峰, 陈刚, 等. 碳纤维复合材料热老化性能研究及预测[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(8): 39-43.
- [6] 冯利军, 程正冲, 李伏. 船用复合材料应用现状及发展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(5): 51-55.
- [7] 祝耀昌, 张建军. 武器装备环境适应性要求、环境适应性验证要求和环境条件及其相互关系的讨论 (一) [J]. 航天器环境工程, 2012, 29(1): 1-6.
- [8] 祝耀昌, 张建军. 武器装备环境适应性要求、环境适应性验证要求和环境条件及其相互关系的讨论 (二) [J]. 航天器环境工程, 2012, 29(2): 119-122.
- [9] 潘文庚, 尹海平, 孔凡成, 等. 高温高湿环境下弹药储运包装温湿度研究[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 125-128.
- [10] 董明洪, 查小琴, 张永兆. 试样厚度对碳纤维复合材料拉伸力学性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2013(4): 79-82.