

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.023

基于热带雨林环境的 GFRP 自然老化性能

刘亚平¹, 刘飞², 王荣华¹, 王登霞¹, 李倩倩¹, 孙岩¹, 李晖¹

(1. 中国兵器工业集团第53研究所, 济南 250031; 2. 山东天壮环保科技有限公司, 济南 250101)

摘要: 对玻璃纤维增强塑料(GFRP)在西双版纳热带雨林地区的大气暴露3年和库内暴露10年样品分别进行研究, 考察了其拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量、压缩强度5种力学性能及变化趋势; 采用扫描电子显微镜对样品形貌进行了微观分析; 同时对热带雨林地区的GFRP进行了寿命预测, 计算出弯曲性能保留率下降到初始值的75%所需要的时间。

关键词: 玻璃纤维增强塑料; 热带雨林地区; 力学性能; 寿命预测

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0115-04

Natural Aging Properties of GFRP Based on Tropical Rainforest Environment

Liu Yaping¹, Liu Fei², Wang Ronghua¹, Wang Dengxia¹, Li Qianqian¹, Sun Yan¹, Li Hui¹

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China;

2. Shangdong Eco-bending Plastics Technology Co., Ltd, Jinan 250101, China)

Abstract: Glass fiber reinforced plastic (GFRP) in the Xishuangbanna area of rainforest atmospheric exposure were studied for 3 years and 10 years exposure sample database. 5 kinds of mechanical properties such as tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus, compression strength and their changing trend of the samples were investigated. Micromorphology of sample was analyzed by scanning electron microscope. At the same time in tropical rain forest area the life of GFRP was predicted, the time required by the bending properties of retention rate decreased to 75% of the initial value was calculated.

Keywords: glass fiber reinforced plastics; tropical rain forest area; mechanical property; life prediction

目前, 玻璃纤维增强塑料(GFRP)因具有较高的比强度和比模量、易整体成型及性能可设计等特点, 在装甲车辆、航空航天等先进武器装备上获得了广泛的应用, 有力地促进了武器装备结构的轻量化、小型化和高性能化。

自然环境老化是表征材料自然环境服役、存储等性能的关键, 也成为研究的重点^[1-4]。西双版纳地区属热带雨林气候, 常年温湿度较高, 严重制约着装备的服役及发展。笔者以 GFRP 为研究对象, 在西双版纳进行了为期数年的户外大气暴露和库内存储试验, 实地考察了材料的力学、表面形貌等的变化情况, 研究了材料力学变化趋势, 采用回归分析方法对 GFRP 的老化寿命进行了预测分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GFRP: EKB450, 常州宏发土工复合材料有限公司;

乙烯基酯树脂: swancor 905-2, 上海上纬企业股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

万能材料试验机: RGT-10A 型, 深圳瑞格尔仪

器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 性能测试

材料的拉伸强度、压缩强度及弯曲强度分别参照 GB/T 1447-2005、GB/T 1448-2005、GB/T 1449-2005 进行, 测试条件: 拉伸速度为 2 mm/min、压缩速度为 5 mm/min、弯曲速度为 2 mm/min。每批样品数量均为 5 根, 其中拉伸试样类型为 II 型。

选用 GFRP 西双版纳地区大气暴露和库内暴露试验的弯曲强度为衡量指标, 对材料的老化寿命进行了预测研究。

大气暴露: 参照 GB/T 2573-1989《玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法》, 样品采用朝南 45° 暴露角进行试验。库内暴露: 参照 WJ 2156-1993《兵器产品自然环境试验方法贮存试验》, 样品的摆放应

联系人: 刘亚平, 副研究员, 主要从事非金属材料的老化与防老化研究

收稿日期: 2017-05-03

单层水平。

西双版纳试验站位于云南省西双版纳自治州,属于热带雨林气候,年平均气温 21.4℃。

样品于 2006 年 10 月份投试,至今已 10 年。

大气暴露样品取样周期为:1,3,6,9,12,18,24,36 月。

库内暴露样品取样周期为:1,2,3,4,5,6,7,10 年。

2 结果与讨论

2.1 GFRP 外观的变化

图 1 为 GFRP 在西双版纳地区大气暴露外观。

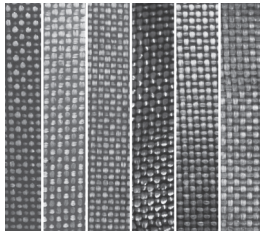


图 1 GFRP 在西双版纳地区大气暴露外观图

从图 1 可看出,玻璃纤维增强复合材料在西双版纳地区经过 3 年的大气暴露老化试验后,样品见光面上的乙烯基酯树脂随暴露时间的增加逐渐发生脱落,同时增强相玻璃纤维也有所出现。而库内暴露的样品即使经过 10 年老化其外观几乎无变化。

2.2 热带雨林环境因素对 GFRP 的影响

GFRP 在热带雨林环境中主要受光、湿热、热等环境因素的影响比较大,同时霉菌对 GFRP 也有一定的影响。

(1) GFRP 在西双版纳地区大气老化过程中,太阳光(尤其是紫外光)的照射会引起材料的性能出现很大程度的变化,开始出现材料外观颜色变化,继而力学性能降低,尤其是粘结强度降低,出现分层。

在紫外光作用下, GFRP 的基体出现了降解和交联两类不可逆的化学反应,导致其性能下降,同时伴随有外观颜色的变化。

(2) 湿热对 GFRP 的影响,就是在热作用下的行为和水作用下的行为。两个因素综合作用的结果导致了湿热老化。使 GFRP 的分子量显著下降,甚至导致界面脱粘。

(3) 热对 GFRP 的影响。温度越高, GFRP 的力学性能变化越明显,外观变化越严重,热失重越大。

2.3 GFRP 力学性能表征

表 1、表 2 是 GFRP 西双版纳地区自然老化样

品力学性能保留率表。

表 1 GFRP 在西双版纳地区大气暴露试验后的力学性能变化 %

老化时间 / 月	拉伸强度保留率	拉伸弹性模量保留率	弯曲强度保留率	弯曲弹性模量保留率	压缩强度保留率
0	100	100	100	100	100
1	115	110	99	113	97
3	110	110	98	108	125
6	102	107	97	111	143
9	105	106	96	109	114
12	95	102	94	107	90
18	96	103	91	106	96
24	74	100	86	99	86
36	81	101	78	108	92

表 2 GFRP 库内暴露样品力学性能保留率 %

项目	试验周期 / 年								
	0	1	2	3	4	5	6	7	10
拉伸强度保留率	100	100	99	95	93	90	86	82	75
拉伸弹性模量保留率	100	110	106	104	103	102	99	98	96
弯曲强度保留率	100	100	99	94	93	92	90	87	84
弯曲弹性模量保留率	100	105	111	106	107	103	101	99	96
压缩强度保留率	100	113	107	105	99	96	95	92	88

西双版纳地区属典型的热带雨林气候,从玻璃纤维增强复合材料在西双版纳地区的大气暴露试验过程可以看出,经过 36 个月试验其弯曲弹性模量和拉伸弹性模量变化较小,其保留率几乎均在 100% 以上,而拉伸强度、弯曲强度和压缩强度都略有下降,且下降均发生在试验 24 个月以后,其中拉伸强度保留率和弯曲强度保留率下降较大,36 个月时在 80% 左右,压缩强度的保留率在 90% 以上,数据显示,在西双版纳地区的 3 年大气暴露试验中玻璃纤维增强复合材料的拉伸强度、弯曲强度有较大的下降,而压缩下降幅度略小^[5]。

对表 2 GFRP 西双版纳地区库内暴露样品的力学性能保留率进行分析,发现 GFRP 材料在西双版纳地区库内暴露试验过程中材料的性能保留率在老化初始时期均有较高的保留率,如拉伸强度、拉伸强度弹性模量、弯曲强度弹性模量等指标,随暴露时间的延长,呈现出缓慢下降的趋势。

2.4 GFRP 微观性能表征

图 2 为 GFRP 在大气老化试验过程中的 SEM 图。从图 2 可以看出, GFRP 在西双版纳地区大气暴露试验样品表面的树脂及纤维材料的形貌变化。经大气暴露老化一年后, GFRP 样品纤维表面还黏附有一定的树脂材料,老化程度的不断深入破坏了树脂基体与纤维之前的桥接作用,在光、氧、湿度等

综合作用下,树脂逐渐发生破坏并从纤维表面剥离,致使更多的增强相纤维出现裸露,并伴随有一定的裂纹,当老化时间增加至三年后,视野范围内的纤维表面已基本无树脂基体,可见此时 GFRP 复合材料表面已发生了较为明显的老化,但并未在材料深度方向观察到裂纹,这主要是因为增强相玻璃纤维其稳定性较树脂基体要高,大气暴露试验中,由于玻璃纤维的存在限制了材料表面出现的老化反应向材料内部发展,因此即使经过三年户外大气暴露试验,GFRP 深度方法并未出现裂纹,材料仍具有一定的力学强度。

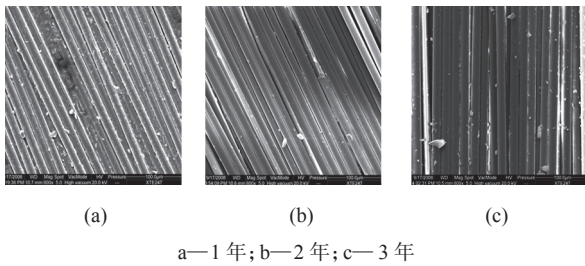


图 2 GFRP 在大气老化试验过程中的 SEM 图

2.5 GFRP 寿命预测

以回归分析为主要研究方法,对西双版纳地区 GFRP 材料的力学性能采用回归分析,以预测材料的寿命。

根据性能试验结果,以西双版纳地区 GFRP 弯曲强度为考核指标,发现符合一元线性回归方程,即 $y=a+bx$ 。

(1) GFRP 西双版纳大气暴露寿命预测和验证。

弯曲强度数据处理结果如表 3 所示。

表 3 弯曲强度数据处理结果

i	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	xy_i
1	0	100	0	10000	0
2	1	99	1	9801	99
3	3	98	9	9604	294
4	6	97	36	9409	582
5	9	96	81	9216	864
6	12	94	144	8836	1128
7	18	91	324	8281	1638
8	24	86	576	7396	2064
9	36	78	1296	6084	2808
Σ	109	839	2467	78627	9477

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \times 109 = 12.1; \quad \bar{y} = \frac{1}{9} \times 852 = 94.7$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = 2467 - 9 \times 12.1^2 = 1147$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 = 78627 - 9 \times 93.2^2 = 414$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} = 9477 - 9 \times 12.1 \times 93.2 = -684$$

可以求得,

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-684}{1147} = -0.6$$

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 93.2 - 12.1 \times (-0.6) \approx 100$$

因此,西双版纳地区 GFRP 材料大气暴露性能变化趋势的回归直线方程为 $y=100-0.6x$

为检验回归效果的显著性,特以 T 检验法对上式进行检验。

$$Q = S_{yy} - b^2 S_{xx} = 414 - (-0.6)^2 \times 1147 = 5.36;$$

$$\sigma = Q / (n-2) = 5.36 / (9-2) = 0.76$$

$$T = \frac{b}{\sqrt{\sigma}} \times \sqrt{S_{xx}} = \frac{-0.6}{\sqrt{0.76}} \times \sqrt{1147} = -23.10$$

当 $n=9$ 时,查 t 分布表值得, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7) = 1.8946 < 23.10$, 表明建立的西双版纳地区 GFRP 材料大气暴露性能变化趋势的直线方程回归效果显著。

当弯曲强度保留率下降到初始值的 75% 时,所需要的时间为:

$$x = (100 - 75) / 0.6 = 41.7 \text{ 个月}。$$

(2) GFRP 西双版纳库内暴露寿命预测和验证。

采用同样的方法对西双版纳地区 GFRP 库内暴露的寿命进行预测研究,计算结果如表 4 所示。

表 4 相关数据计算结果

i	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	xy_i
1	0	100	0	10000	0
2	1	100	1	10000	100
3	2	99	4	9801	198
4	3	94	9	8836	282
5	4	93	16	8649	372
6	5	92	25	8464	460
7	6	90	36	8100	540
8	7	87	49	7569	609
9	10	84	100	7056	840
Σ	38	839	240	78475	3401

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \times 38 = 4.2; \quad \bar{y} = \frac{1}{9} \times 839 = 93.2$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = 240 - 9 \times 4.2^2 = 79.6$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 = 78475 - 9 \times 93.2^2 = 261.6$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} = 3401 - 9 \times 4.2 \times 93.2 = -141.4$$

可以求得,

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 93.2 - 4.2 \times (-1.78) \approx 100$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-141.4}{79.6} = -1.78$$

因此,西双版纳地区 GFRP 材料库内暴露性能变化趋势的回归直线方程为 $y=100-1.78x$ 。

为检验回归效果的显著性,特以 T 检验法对上式进行检验。

$$Q = S_{yy} - b^2 S_{xx} = 261.6 - (-1.78)^2 \times 79.6 = 10.08 ;$$

$$\sigma = Q / (n-2) = 10.08 / (9-2) = 1.44 ;$$

$$T = -13.22。$$

当 $n=9$ 时,查 t 分布表值可得, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7)=1.8946 < 13.22$,表明建立的双双版纳地区 GFRP 材料库内暴露性能变化趋势的直线方程回归效果显著。

当弯曲强度保留率下降到初始值的 75% 时,所需要的时间为:

$$x = (100-75) / 1.78 = 14 \text{ 年}。$$

表 5 为 GFRP 西双版纳地区不同试验方式性能变化趋势回归方程。

表 5 GFRP 西双版纳地区不同试验方式性能变化趋势回归方程

试验方式	线性回归方程	自由度 (n)	T	$t_{0.05}$
大气暴露	$y=100-0.6x^*$	9	23.10	$t_{0.05}(7)=1.8946$
库内暴露	$y=100-1.78x^{**}$	9	13.22	$t_{0.05}(7)=1.8946$

注: * 中 x 单位为月, ** 中 x 单位为年。

由此,当以西双版纳地区 GFRP 弯曲强度保留率下降到 75% 作为衡量指标时,不同试验方式下 GFRP 所需要的时间如表 6 所示,加速因子为 4.03。

表 6 GFRP 弯曲强度保留率下降到 75% 所需时间

试验方式	保留率到 75% 需要的时间 / 月
大气暴露	41.7
库内暴露	168

3 结论

(1) GFRP 样品在西双版纳地区经 3 年大气暴露后,材料颜色较未老化试样发生明显变化,同时光、氧、湿度等综合因素作用下,树脂与玻璃纤维间的桥接作用发生破坏,导致树脂脱落,增强相纤维发

生外露,而库内暴露 10 年后,材料无论是颜色还是表面面貌均未发生明显变化。

(2) GFRP 在西双版纳地区 3 年大气暴露和 10 年库内暴露中,材料的力学性能随老化时间的变化规律:初期性能保留率均上升,后期则出现降低。

(3) 以线性回归方法对 GFRP 在西双版纳地区的寿命进行预测,并以 GFRP 弯曲强度保留率作为考核指标,当材料的性能下降到初始值的 75% 作为失效判据,经计算西双版纳地区大气暴露所需时间为 41.7 个月,库内暴露所需时间为 168 个月,大气暴露加速因子为库内暴露加速因子的 4.03 倍。

参考文献

- [1] 刘景军,李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报,2005(3):62-69.
Liu Jingjun, Li Xiaoyu. Progress in study of polymer degradation behaviors and mechanisms in various environment conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3):62-69.
- [2] 陈跃良,刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程,2010,7(4):49-56.
Chen Yaoliang, Liu Xu. Progress of aging performance research of polymer matrix composites[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4):49-56.
- [3] 王云英,刘杰,孟江燕,等. 纤维增强聚合物基复合材料老化研究进展[J]. 材料工程,2011(7):85-89.
Wang Yunying, Liu Jie, Meng Jiangyan, et al. A review on aging behaviors of fiber reinforced polymer-matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(7):85-89.
- [4] 卢琳,石宇野,高瑾,等. 聚乙烯塑料在西沙自然环境中光老化行为研究[J]. 材料工程,2011(3):45-49.
Lu Lin, Shi Yuyue, Gao Jin, et al. Photo degradation behavior of media density polythene under xisha (paracel) islands environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(3):45-49.
- [5] 张琦,黄故. 紫外线对玻璃纤维增强复合材料力学性能的老化研究[J]. 湖南科技大学学报,2009,24(4):35-38.
Zhang Qi, Huang Gu. Research on the effect of UV radiation to the mechanical properties of glass fiber reinforced composites[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology, 2009, 24(4):35-38.
- [J]. 工程塑料应用,2013(10):34-37.
Liu Shichun, Cui Xiuli, Tan Zhiyong. Study on toughening of pet by poe grafted by different reactive monomer[J]. Engineering Plastics Application, 2013(10):34-37.
- [10] 杨慧,丁鹏,施利毅,等. PP-g-MAH 与 POE-g-MAH 增韧 PET[J]. 塑料工业,2008,36(12):17-20.
Yang Hui, Ding Peng, Shi Liyi, et al. Toughening of PET by PP-G-MAH and POE-g-MAH[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(12):17-20.

(上接第 110 页)

- [7] Loyens W, Groeninckx G. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature[J]. Polymer, 2002, 43(21):5 679-5 691.
- [8] Zhang Yue, Zhang Hongsheng, Ni Luping, et al. Crystallization and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) toughened by styrene-ethylene / butylenes-styrene elastomer[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(4):647-653.
- [9] 刘世纯,崔秀丽,谭志勇. 不同反应基团接枝 POE 增韧 PET 研究