

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.022

# 紫外老化对 UP/GF 层合板性能的影响<sup>\*</sup>

王晓宁,孙耀宁,王国建,蒋万乐  
(新疆大学机械工程学院,乌鲁木齐 830047)

**摘要:**对玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂(UP/GF)基层合板进行了人工紫外加速老化试验,分析了试样紫外老化前后的巴氏硬度、质量保持率以及拉伸、弯曲性能的演变规律。结果表明,随紫外老化时间的增加,试样的巴氏硬度呈先上升后下降的趋势;紫外老化最初的168 h内,质量损失率占整体质量损失的近50%,之后保持在一个相对平稳的状态;其拉伸强度和弯曲强度在紫外老化前期有所上升,在紫外老化168 h开始下降;从傅立叶变换红外光谱图中可以看出,试样中没有新的物质产生,只是化学结构发生了变化;紫外老化后,UP含量明显减少,在拉伸断裂过程中,有明显的玻璃纤维从UP树脂中拔出而留下凹槽空洞。

**关键词:**玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂基复合材料;紫外老化;力学性能;红外光谱  
**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0098-04

## The UV Aging Effect on the Properties of Glass Fiber Unsaturated Polymer

Wang Xiaoning, Sun Yaoning, Wang Guojian, Jiang Wanle  
(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Xinjiang, Urumqi 830047, China)

**Abstract:** Artificial UV accelerated aging test was done with glass fiber unsaturated polyester resin matrix composite, the development rules of Barcol hardness, weight maintenance rate and tensile, bending properties after UV exposure were analyzed. The results show that the Barcol hardness increases at first and then decreases with increasing of the ultraviolet aging time. After 168 hours of UV irradiation, weight loss rates 50% of the total weight loss, then retain steady state. The tensile strength and bending strength fluctuate upward at the early stage of UV aging, and then decline at 168 h. From the FTIR spectroscopy, no new materials are generated in the aging process but the chemical structure of the sample changes. After UV aging, the content of the resin matrix is significantly reduced, in the tensile fracturing process, the fibers is pulled out from the resin, leaving a trail of grooves.

**Keywords:** glass fiber reinforced unsaturated polyester resin composite; UV aging; mechanical property; infrared spectrum

玻璃纤维(GF)增强树脂复合材料(GFRP)由GF增强体与树脂基体构成,其中GF增强体是无机物,而树脂基体是有机物,通过特殊的生产工艺使两者紧密复合在一起。该种材料综合性能好,常用在航空航天、机械工程、土木工程、风机叶片等领域<sup>[1-2]</sup>,但废弃物处理困难,会对环境造成污染<sup>[3-4]</sup>。由于其工作环境通常在室外,不可避免地会受到光、温度、氧和降雨等老化以及介质的腐蚀作用,造成其表面失去光泽,树脂降解等,从而导致试样的力学性能下降,使材料的使用年限大大降低。

乔琨等<sup>[5]</sup>对环氧树脂/碳纤维(EP/CF)复合材料紫外加速老化试验表明,紫外光照射是导致EP/CF玻璃化转变温度升高的主要因素,在紫外照射前期具有较高的增长速率,在紫外老化中后期没有明显变化。V. M. Karbhar等<sup>[6]</sup>分析了紫外辐射对层合板复合材料的影响,研究表明,层合板呈现非脆

性断裂失效形态,紫外线的穿透能力较弱,无法穿透层合板,且拉伸强度随辐照周期的延长呈现先增加后降低的趋势。

目前对GFRP老化性能的研究不多,主要集中在自然老化和水浸泡老化对材料力学性能的影响<sup>[7-11]</sup>,没有考虑紫外光,温度和水分这3种因素的综合作用对GFRP的影响。笔者以紫外老化箱为主要研究对象,模拟并强化紫外光强度,并综合考虑紫外光、温度和水的的作用,初步分析GFRP的紫外老化机理<sup>[12-13]</sup>。

<sup>\*</sup>国家自然科学基金项目(51465055),自治区自然科学基金项目(2014211A010),国家重点实验室开放课题(Sklms2014005)

联系人:孙耀宁,博士,教授,主要研究领域复合材料制备及性能测试,机械产品寿命预测,材料表面改性等

收稿日期:2016-12-23

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

GF 预浸带:南京玻璃钢研究设计院;

0501 不饱和聚酯树脂 (UP)、固化剂 S688 : 世界顶级亚什兰公司。

### 1.2 仪器及设备

试验机:MT5205 型,上海捷沪仪表有限公司;

巴柯尔硬度计:HBa-1 型,无锡市计量科学研究所;

电子天平:ESJ200-4G 型,沈阳龙腾电子有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:IR-960 型,天津瑞岸科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):SCAN-240 型,英国剑桥大学。

紫外老化试验箱:LUV-II 型,上海普申化工机械有限公司。

### 1.3 试样制备

使用 RTM 成型工艺将 GF 与 UP 采用铺层参数为  $[(0,90)/(\pm 45)]_3$  进行复合,铺层的厚度为 5 mm,制得 UP/GF 层合板。

### 1.4 紫外老化方法

紫外老化试验主要分为自然老化和加速老化,由于自然老化用时较长,且环境复杂多变,并不是单一因素作用,所以科研中主要采用人工加速老化实验。笔者采用人工加速老化试验,针对树脂基体分子对紫外线吸收特点,采用波长为 313 nm 的短波紫外线。

实验时采用老化灯管,为保持紫外光强度,定期更换灯管,灯管与试样的距离始终保持在 100 mm 的距离。实验按照表 1 的条件进行,并在 0, 168, 336, 504, 672 h 时取出试样,对试样分别进行巴氏硬度、质量保持率、拉伸,三点弯曲性能测试和 FTIR 分析。

表 1 紫外老化实验条件

一个暴露周期	紫外光波长 / nm	辐射度 / $[W \cdot (m^2 \cdot nm)^{-1}]$	温度 / $^{\circ}C$
8 h 干燥		$0.85 \pm 0.02$	$60 \pm 3$
0.25 h 喷淋	313	0	不控制
3.75 h 冷凝		0	$50 \pm 3$

### 1.5 老化后对层合板性能的测试方法

#### (1) 巴氏硬度测试。

分别对紫外老化 0, 168, 336, 504, 672 h 的试样表面进行硬度测量。采用多次测量的方法,试样越

软,对于复合材料测量次数应该更多,最后取平均值作为试样的巴氏硬度值。

#### (2) 质量保持率测试。

测定紫外老化前后试样的质量保持率,实验仪器为电子精密天平,精度为 0.000 1 g,将试样放置在干燥箱中进行干燥,试验温度为 60 $^{\circ}C$ ,每隔一段时间进行测量,直到质量不变为止。未经过紫外处理试样的质量为  $M_0$ ,以 168 h 作为一个循环周期,老化后的质量为  $M_t$ 。

试样质量保持率按公式 (1) 计算:

$$R(t) = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

式中:  $R(t)$ ——紫外老化  $t$  时间后的质量保持率, %;

$M_t$ ——紫外辐照  $t$  时间时试样质量, g;

$M_0$ ——未经辐照试样质量, g。

#### (3) 力学性能测试。

拉伸强度按照 GB/T 1040.5-2008 测试,试样尺寸 250 mm  $\times$  25 mm  $\times$  5 mm,拉伸速率为 2 mm / min ;

弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试,试样尺寸 250 mm  $\times$  15 mm  $\times$  5 mm,弯曲速率为 2 mm / min。

为了消除离散型对测试结果的影响,每个取样点均选取 5 个试样进行性能试验,之后按 3 $\sigma$  法则处理所得数据,将离散型较大的数据去掉后,取试样平均值作为最终的拉伸强度、弯曲强度。

#### (4) FTIR 分析。

采用 KBr 压片法取样,在不同的时间点取出试样进行分析。

#### (5) 断口形貌分析。

用 SEM 观察样品的断裂面,样品经过表面喷金处理,测试电压为 20 kV,放大倍数为 1000 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表观现象

图 1 为紫外老化后试件表面发生的变化。

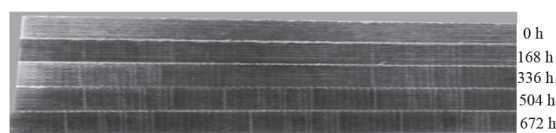


图 1 紫外老化后颜色变化

从图 1 可以看出,UP 树脂基体的试样表面发生变色、龟裂及翘曲变形现象,且随老化周期的增加,颜色不断加深。这是由于树脂基体本身发色基团吸收紫外光辐射能量引起电子形成激发态,并与

空气中的  $O_2$  发生光氧化反应,产生新的发色基团<sup>[14-15]</sup>。导致试样的颜色发生变化。

## 2.2 巴氏硬度

图2为紫外老化前后试样巴氏硬度保持率随辐照时间变化的曲线。从图2可以看出,随着紫外老化时间的延长,UP/GF层合板的硬度逐渐上升,增加了2.4%,在老化时间的中后期降低,老化672 h后巴氏硬度降低了3.6%。这是因为在老化前期,由于树脂基体中未完全固化的不饱和双键与空气或者水中的氧元素发生后固化反应,使树脂的交联程度增加。UP/GF层合板表面的硬度主要由树脂基体的硬度决定的,经过长时间的紫外线老化造成UP/GF表面树脂基体降解的速率加快,使树脂基体的结构变得松散,这是造成UP/GF层合板在老化中后期巴氏硬度下降的主要原因。

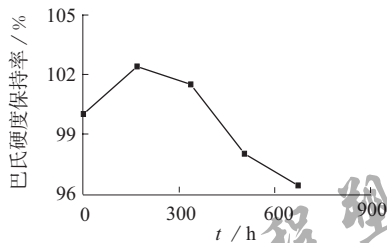


图2 巴氏硬度保存率随辐照时间变化曲线

## 2.3 紫外照射对质量的影响

图3为UP/GF层合板质量保持率与辐照时间的关系曲线。

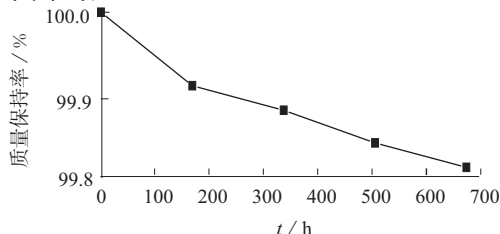


图3 UP/GF层合板质量保持率与辐照时间的关系曲线

从图3可以看出,经过672 h的紫外线照射后,UP/GF层合板的质量保持率为99.80%。然而,紫外照射最初的一周内,质量损失率占整体质量损失量的将近50%,之后保持在一个相对平稳的状态;出现这种现象的原因是前期喷淋和紫外线辐照共同作用导致UP分子发生光氧化与水解反应导致试样质量减少;当UP/GF层合板紫外老化试验进行到后期时,水分子已经全部挥发,试样质量减少主要是因为树脂基体发生光氧化降解,所以,后期的UP/GF层合板质量保持率随时间增加呈现一定规律的线性下降趋势。

## 2.4 力学性能分析

图4为UP/GF层合板拉伸强度与辐照时间的关系曲线。从图4可以看出,拉伸试样在老化初期168 h内拉伸强度明显有了提高,升高了7.8%,随后逐渐下降,呈现出先升高后下降的趋势。紫外辐照前期试样拉伸强度有明显的提高是因为紫外线照射和温度可以促使UP基体继续进行后固化反应,使UP与GF结合得更加紧密,从而提高了界面粘结的能力;然而对试样进行紫外老化的同时会造成大分子链的断裂,UP基体发生老化分解,使试样的拉伸强度降低。由于这两种机理的共同作用,造成试样的拉伸强度随时间变化出现一定程度的线性起伏。

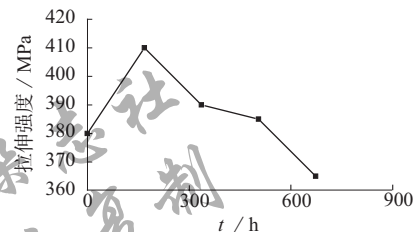


图4 UP/GF层合板拉伸强度与辐照时间的关系曲线

图5为UP/GF层合板弯曲强度与辐照时间的关系曲线。

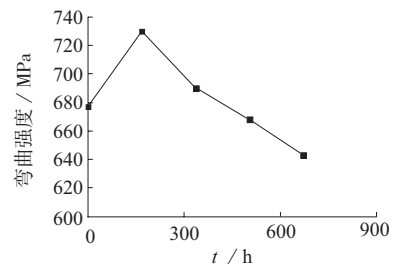


图5 UP/GF层合板弯曲强度与辐照时间的关系曲线

由图5可以看出,UP/GF层合板的弯曲强度随着紫外辐照时间的延长呈现先升高后降低的趋势。在经过168 h紫外照射后,试样的弯曲强度略有提高,提高幅度为7.82%,但是之后试样的弯曲强度发生明显下降,在经过672 h紫外照射后,试样的弯曲强度低于最初值。分析原因可知,树脂基体在紫外线辐照作用下会出现两种反应,即固化交联反应和光氧化降解反应。在紫外线老化的前期,后固化反应占主导地位,试样的弯曲强度有小幅提高。随着紫外线老化时间的延长,UP基体后固化反应达到饱和,光氧化分解反应则慢慢占据主导地位,光氧化分解反应从UP基体表面向内部逐渐扩散,使UP与GF的界面结合强度降低,最终使试样的弯曲强度降低。

## 2.5 FTIR 分析

图6为未经紫外光照射以及经过紫外光照射672 h后UP/GF层合板的FTIR谱图。从图6可以看到,利用FTIR光谱对紫外光老化过程中试样微观结构变化进行了分析表征。试样在紫外老化的过程没有新的吸收峰产生,也没有旧的吸收峰消失,吸收峰的面积发生了明显变化,这表明UP/GF层合板在紫外老化过程中部分化学键发生断裂,UP/GF层合板化学结构发生了变化。

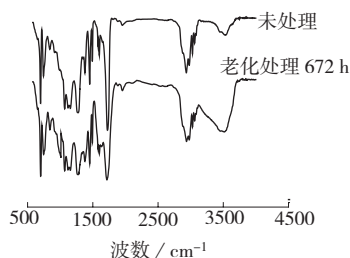
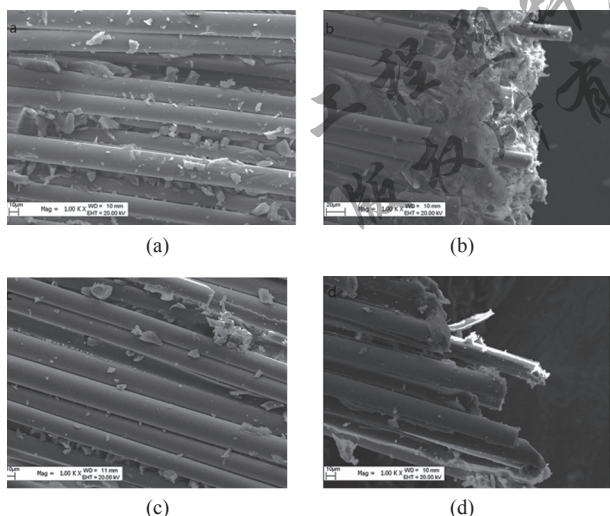


图6 不同环境作用后UP/GF层合板FTIR谱图

## 2.6 SEM 形貌分析

图7为UP/GF层合板未经紫外光照射及紫外辐照672 h后的断口形貌SEM照片。



未处理: a—断口纵截面; b—断口横截面;

紫外照射672 h: c—断口纵截面; d—断口横截面

图7 UP/GF层合板拉伸断裂后断口形貌SEM照片(放大1000倍)

从图7c,7d可以看出,UP/GF层合板经过672 h的紫外老化处理后,试样的断口形貌参差不齐,出现明显凹槽痕迹,这是由于UP/GF层合板在拉伸力的作用下,GF从UP树脂中抽离而留下的。此外,从图7c,7d可以看到,GF表面的树脂基体含量明显减少,GF与UP界面之间粘结状况很差。而图7a,7b的试样,GF表面富含大量的树脂,界面粘结较为紧密,并且断口较为整齐。SEM形貌分析结

果表明,UP/GF层合板在经过672 h紫外线老化后,基体树脂最先发生老化分解,在树脂基体内部产生了微小裂纹,随着老化时间的增加,基体内部的裂纹逐渐向GF与UP基体之间的界面扩展,最终造成界面分离,树脂与纤维的粘结能力降低。在拉伸载荷的作用下,界面粘结能力较差的区域会出现应力集中,因此试样在拉伸过程中,首先发生纤维与树脂分离,之后是纤维断裂。

## 3 结论

(1) 复合材料在紫外光、喷淋和温度3种因素的老化作用下,试样的巴氏硬度呈现先上升后下降趋势,辐照672 h后巴氏硬度降低了3.6%。

(2) UP/GF层合板的质量保持率随着紫外老化时间的逐渐增加,整体呈现逐渐下降的趋势。

(3) UP/GF层合板的拉伸与弯曲强度随着老化时间的增加均出现先升高后降低的变化趋势。试样老化前期,拉伸强度升高了7.8%,弯曲强度升高了7.82%,老化672 h后拉伸强度和弯曲强度均低于原始值。

(4) 由FTIR谱图中可以看出,紫外老化过程中并没有新的吸收峰产生,也没有旧吸收峰消失,但是吸收峰的面积发生明显变化,表明UP/GF层合板在紫外老化过程中化学结构发生了变化。

(5) 紫外老化后,UP含量明显减少,在拉伸断裂过程中,有明显的GF从UP中拔出而留下的凹槽空洞。

## 参考文献

- [1] 咸贵军,李惠. FRP复合材料土木工程应用与耐久性[J]. 材料工程,2010(1):121-127.  
Xian Guijun, Li Hui. Composite material application and durability of civil engineering[J]. Materials Engineering, 2010(1):121-127.
- [2] 张琦,黄故. 紫外线对不饱和聚酯树脂/玻璃纤维层合板性能的影响[J]. 工程塑料应用,2007,35(4):58-61.  
Zhang Qi, Huang Gu. UV effect on the properties of glass fiber reinforced up laminated composites[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(4):58-61.
- [3] Afrifah K A, Hickok R A, Matuana L. Polybutene as a matrix for wood plastic composites[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(1):167-172.
- [4] Iwatake A, Nogim Y H. Cellulose nanofibre-reinforced polylactic acid[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9):2013-2016.
- [5] 乔琨,朱波,高学平. 紫外老化对碳纤维增强环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 功能材料,2012,43(21):47-51.

(下转 129 页)

- [8] 吕洋,等. 科技视界,2013,32:198.  
Lyu Yang, et al. Science & Technology Vision, 2013, 32:198.
- [9] 汪华莉. 合成树脂及塑料,2016,33(3):89-92.  
Wang Huali. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(3):89-92.
- [10] 杨勇. 江西建材,2016,19:6-7.  
Yang Yong. Jiangxi Building Materials, 2016, 19:6-7.
- [11] White S R, et al. Nature, 2001, 409:794-797.
- [12] Cordier P, et al. Nature, 2008, 451:977-980.
- [13] Herbst F, et al. Polym Chem, 2012, 3:3 084-3 092.
- [14] Chen Yulin. Nat Chem, 2012, 4:467-472.
- [15] Hentschel J, et al. Angew Chem Int Ed, 2012, 51:10 561-10 565.
- [16] Burnworth M, et al. Nature, 2011, 472:334-337.
- [17] Mozhdghi D, et al. J Am Chem Soc, 2014, 136:16 128-16 131.
- [18] Grimsdale A C, et al. Chem Rev, 2009, 109 (3):897-1091.
- [19] 丁然. 有机晶体电致发光器件制备与特性分析 [D]. 长春:吉林  
大学, 2015.  
Ding Ran. Fabrication and characteristics of organic light-  
emitting devices based on organic semiconductor crystals[D].  
Changchun:Jilin University, 2015.
- [20] Zhang Hao, et al. Polym Int, 2015, 64:957-962.
- [21] 曾望东,等. 广州化工, 2010, 38(7):43-46.  
Zeng Wangdong, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2010,  
38(7):43-46.
- [22] 李永玺,等. 功能高分子学报, 2014, 27(4):432-452.  
Li Yongxi, et al. Journal of Functional Polymers, 2014, 27(4):432-  
452.
- [23] 李永舫. 高分子通报, 2011(10):33-49.  
Li Yongfang. Polymer Bulletin, 2011(10):33-49.
- [24] Burroughes J H, et al. Nature, 1990, 347:539-541.
- [25] 杨正龙,等. 化学进展, 2011(12):2 607-2 616.  
Yang Zhenglong, et al. Progress in Chemistry, 2011(12):2 607-  
2 616.
- [26] Dou Letian, et al. Nature Photonics, 2012, 6:180-185.
- [27] 马一平,等. 建筑材料学报, 2001, 4(3):211-218.  
Ma Yiping, et al. Chinese Journal of Building Materials, 2001,  
4(3):211-218.
- [28] 陈振,等. 高分子通报, 2011(4):156-163.  
Chen Zhen, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2011(4):156-163.
- [29] 韩晶,等. 材料导报, 2009, 23(15):44-48.  
Han Jing, et al. Materials Review, 2009, 23(15):44-48.
- [30] 彭雪峰,等. 广州化工, 2016(4):4-6.  
Peng Xuefeng, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2016(4):4-6.
- [31] Lee J, et al. Nature Communication, 2014, 5(4):3 736.
- [32] 王市伟. 化工管理, 2016, 25:123.  
Wang Shiwei. Chemical Engineering Management, 2016, 25:123.
- [33] 罗超云,等. 化工新型材料, 2010, 38(7):100-102.  
Luo Chaoyun, et al. New Chemical Materials, 2010, 38(7):100-  
102.
- [34] 周柱武. 新型相变保温材料的研制与性能 [D]. 合肥:合肥工业  
大学, 2014.  
Zhou Zhuwu. Preparation and properties of new phase change  
thermal insulation material[D]. Hefei:Hefei University of  
Technology, 2014.
- [35] 苏磊静. 石蜡复合定形相变储能材料的结构性能研究 [D]. 北京:  
北京化工大学, 2013.  
Su Leijing. Research on structure and performance of paraffin  
composite shape-stabilized phase change energy storage materials  
[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.

## (上接 101 页)

- Qiao Kun, Zhu Bo, Gao Xueping. Influence of artificial accelerating  
UV aging on carbon fiber reinforced epoxy composite[J]. Functional  
materials, 2012, 43(21):47-51.
- [6] Karbhar V M, Zhang S. E-glass / vinyl ester composites in aqueous  
environments-I: experimental results[J]. Applied Composite  
Materials, 2003, 10(1):19-48.
- [7] Tsai Y I, Bosze E J, Barjasteh 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(3-4):432-437.
- [8] Mercier J, Bunsell A, Castaing P, et al. Characterisation and  
modeling of aging of composites[J]. Composites Part A: Applied  
Science and Manufacturing, 2008, 39(2):428-438.
- [9] Visco A M, Campo N, Cianciafara P. Comparison of seawater  
absorption properties of thermoset resins based composites[J].  
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011,  
42(2):123-130.
- [10] Wang Yunying, Meng Jiangyan, Zhao Qing, et al. Accelerated  
aging tests for evaluations of durability performance of glass-  
fiber reinforcement polyester composites[J]. Journal of Materials  
Science and Technology, 2010, 26(6):572-576.
- [11] Blian W. The effect of long-term ultraviolet irradiation on polymer  
matrix composites[J]. Polymer Composites, 1998, 19(4):440-445.
- [12] Ricky S C W, Zhu Honggang, Christopher K Y L, et al.  
Environmental degradation of epoxy-organoclay nano composites  
due to UV exposure: Part II residual mechanical properties[J].  
Composites Science and Technology, 2008, 68(9):2 149-2 155.
- [13] Ricky S C W, Chen Yanghai, Zhu Honggang, et al. Environmental  
degradation of epoxy-organoclay nano composites due to  
UV exposure: photo-degradation[J]. Composites Science and  
Technology, 2007, 67(15-16):3 448-3 456.
- [14] Awaja F, Nguyen M T, Zhang S, et al. The investigation of  
inner structural damage of UV and heat degraded polymer  
composites using X-ray micro CT[J]. Composites: A, 2011,  
42(4):408-418.
- [15] Awaja F, Pigram P J. Surface molecular characterization of  
different epoxy resin composites subjected to UV accelerated  
degradation using XPS and ToF-SIMS[J]. Polymer Degradation  
and Stability, 2009, 94(4):651-658.