

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.022

玻璃钢复合材料在海洋环境下的抗冻耐久性能研究^{*}

聂亚楠,张悦然,陈克伟,王成启

(中交上海三航科学研究所有限公司,上海 200032)

摘要:采用1000次冻融循环试验研究了189不饱和聚酯玻璃钢和MFE-2, MFE-711, MFE-W1环氧乙烯基酯玻璃钢在海水中的抗冻耐久性能。结果表明,1000次冻融循环试验后,189不饱和聚酯玻璃钢和MFE-711环氧乙烯基酯玻璃钢的树脂基体在冻融循环产生的应力作用下发生开裂破坏,弯曲强度保留率降低至30%左右,渗入189不饱和聚酯玻璃钢和MFE-711环氧乙烯基酯玻璃钢包覆的混凝土试样表层的氯离子质量分数分别为0.08%和0.12%;MFE-2和MFE-W1环氧乙烯基酯玻璃钢在750次冻融循环后,弯曲强度保留率降至最低值65%,且不再随冻融循环次数增加而降低,1000次冻融循环后,在MFE-2和MFE-W1环氧乙烯基酯玻璃钢包覆的混凝土试样表层未检测到氯离子渗入,它们的树脂基体在冻融循环产生的应力作用下未发生开裂破坏,具有较好的抗冻耐久性能。玻璃钢复合材料的冻融破坏是缓慢累积的过程,至少需要1000次的冻融循环试验才能区分其抗冻耐久性能的优劣。

关键词:玻璃钢;冻融循环;弯曲强度保留率;抗冻性能

中图分类号: TQ323.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0096-05

Durability of GFRP Composites under Freeze-Thaw Cycling in Seawater Environment

Nie Yanan, Zhang Yueran, Chen Kewei, Wang Chengqi

(Shanghai Third Harbor Engineering Science & Technology Research Institute Co., Ltd., CCCC, Shanghai 200032, China)

Abstract : 1000 freeze-thaw cycles in seawater environment were conducted to evaluate the freeze-thaw resistance of four kinds glass fiber reinforced plastics (GFRP) composites. The results show that the bending strength retention rate of 189 GFRP and MFE-711 GFRP composites drops almost to 30%, while the bending strength retention rate of MFE-2 GFRP and MFE-W1 GFRP composites are both higher than 65%. The freeze-thaw resistance property of GFRP composites is greatly related with their maximum water absorption rate and mechanical property of their resin castings. There is Cl^- detected in the surface concrete wrapped with 189 GFRP and MFE-711 GFRP composites after 1000 cycles, the permeated mass fraction of Cl^- is 0.08% and 0.12% respectively; while no Cl^- being detected in the surface concrete wrapped with MFE-2 GFRP and MFE-W1 GFRP composites after 1000 cycles. The freeze-thaw damage to GFRP composites is a process of slow and gradual accumulation. In order to evaluate the freeze-thaw resistance property of GFRP composites, 1000 freeze-thaw cycles at least, must be done.

Keywords : glass fiber reinforced plastics; freeze-thaw cycling; retention rate of bending strength; freeze-thaw resistance

玻璃钢是由玻璃纤维为增强组分、树脂为连续相基体组分制备的高性能复合材料,它具有力学性能优异、耐腐蚀性能好以及成型方式灵活等优点^[1]。玻璃钢还具有吸水率低、抗冻性能好等特点,尤其适用于冰冻条件下的海洋环境中^[2]。钢结构及预应力钢筋混凝土结构是海洋工程建设中常用的工程结构,钢结构在海水中容易遭受腐蚀,混凝土结构在海水中不仅容易遭受海水腐蚀,还具有抗冻耐久性能差的缺陷^[3-4]。冰冻海洋环境下钢结构及混凝土结构的耐久性问题成为制约北方冰冻地区海洋工程建设发展的重要因素^[5]。因此,在冰冻的海洋地区,越来越多的海洋工程结构逐渐采用玻璃钢复合材料作为防护层,包覆在钢结构及混凝土结构表面,将钢结

构或混凝土结构与海水隔离开来,以降低氯离子腐蚀及冰冻环境带来的不利影响,提高钢结构及混凝土结构的耐久性^[6]。虽然玻璃钢吸水率相对较小,抗冻性能好,但仍会受到冻融环境的影响,导致结构破坏^[7],如何评价玻璃钢的抗冻耐久性能对玻璃钢在冰冻的海洋地区的发展应用具有重大意义。

虽然,国内外科研工作者对玻璃钢复合材料的抗冻耐久性能进行了试验研究^[8-12],但相关数据依然较少,难以形成预测性的冻融破坏理论。而且,当

^{*} 中国交通建设部基金项目 (2012-ZJKJ-13)

联系人: 王成启,教授级高工,长期从事混凝土、高分子等工程建筑材料的耐久性研究

收稿日期: 2015-10-12

前试验研究的冻融循环次数都较少,无法观测到玻璃钢复合材料的长期抗冻行为及抗冻破坏机理。因此,笔者采用 1000 次冻融循环试验,研究了四种具有代表性的玻璃钢复合材料在海水中的抗冻行为,分析了玻璃钢复合材料的长期抗冻耐久性能和冻融破坏机理,对玻璃钢复合材料在冰冻海洋环境中的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原材料

189 不饱和聚酯树脂、CWR400D 中碱玻璃纤维布:常州桦立科新材料有限公司;

MFE-2 环氧乙烯基酯树脂、MFE-711 环氧乙烯基酯树脂、MFE-W1 酚醛型环氧乙烯基酯树脂:华东理工大学华昌聚合物有限公司;

过氧化甲乙酮:阿克苏诺贝尔化学品(宁波)有限公司;

异辛酸钴:上海涂料有限公司长风化工厂;

氯化钠:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

材料万能试验机:CMT-6104 型,深圳新三思计量技术有限公司;

快速冻融试验机:KDS 系列,苏州东华试验仪器有限公司;

扫描电子显微镜:JSM600 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 玻璃钢的制备。

采用手糊成型法,在模具中分别制备五层树脂四层玻璃纤维布的 189 不饱和聚酯玻璃钢与 MFE-2, MFE-711, MFE-W1 环氧乙烯基酯玻璃钢,分别记为 189 GFRP, MFE-2 GFRP, MFE-711 GFRP, MFE-W1 GFRP,玻璃钢的厚度约为 2 mm。

(2) 玻璃钢包覆混凝土试样的制备。

根据 JCT 335-2011 的方法制备、养护及处理混凝土试样,混凝土试样尺寸为 400 mm × 100 mm × 100 mm。然后采用手糊成型法,分别在混凝土试样表面包覆五层树脂四层玻璃纤维布的玻璃钢,包覆厚度约为 2 mm。

1.4 性能测试

(1) 冻融循环试验。

参照 GB/T 50082-2009,试验在程序式自动控温冻融循环试验箱内进行,试验介质为 3.5% NaCl 和去离子水配制而成的人工海水,冻结时试样

最低温度为 $(-15 \pm 2)^\circ\text{C}$,融化时试样最高温度为 $(8 \pm 2)^\circ\text{C}$,每次冻融循环在 2~4 h 内完成。

(2) 质量变化率。

参照 GB/T 1462-2005。试验条件:试验介质为 3.5% NaCl 和去离子水配制而成的人工海水,试验温度为 23℃。试验结果以相对于试样质量的吸水百分比表示。

(3) 弯曲强度保留率。

参照 GB/T 1449-2005。试验条件:制备玻璃钢弯曲强度测试试样,放入冻融循环试验箱的试件盒内进行冻融循环试验。每隔一定时间取出部分试样,采用材料万能试验机测试玻璃钢试样的弯曲强度,试验结果以相对于初始弯曲强度的保留率表示。

(4) SEM 分析。

参照 GB/T 1451-2005 制备玻璃钢缺口冲击强度测试试样,进行冻融循环试验。试验完成后,取出并采用简支梁式冲击测试仪冲断试样,对冲断试样的断面喷金后进行 SEM 分析。

(5) 氯离子渗透行为。

试验条件:将玻璃钢包覆的混凝土试样放入冻融循环试验箱的试件盒内进行冻融循环试验。每隔一定时间取出部分试样,铲离混凝土表面的玻璃钢包覆层,磨取 5 g 左右表层 1~2 mm 的混凝土,用硝酸萃取氯离子并用硝酸银标准溶液滴定渗入混凝土表层的氯离子含量。结果以相对于混凝土质量的百分比表示。

2 结果与讨论

2.1 质量变化率

玻璃钢试样的质量变化率与浸泡时间的关系如图 1 所示。

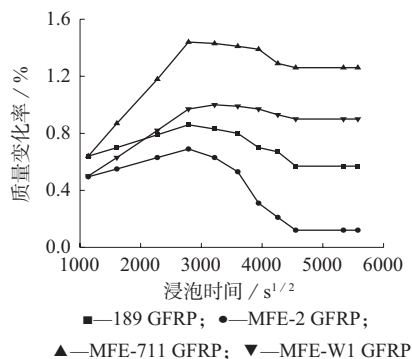


图 1 质量变化率与浸泡时间的关系

从图 1 可以看出,四种玻璃钢试样的质量变化率都随时间增加先升高后下降,最后保持不变。玻璃钢在海水中的质量变化包含质量增加的吸水过程

和质量减小的玻璃钢内部可溶性化合物(包括玻璃钢内部吸附的水分子)向溶液中扩散的过程^[13]。初始阶段,水分子通过玻璃钢表面的孔隙及纤维-树脂基体界面间的毛细孔向玻璃钢内部扩散,水分子向玻璃钢内部扩散的速率大于玻璃钢内部可溶性化合物向溶液中扩散的速率,质量变化率增加。在中间阶段,可溶性化合物向溶液中扩散的速率增加,超过水分子向玻璃钢内部扩散的速率,质量变化率下降。最后阶段,可溶性化合物几乎扩散完毕,水分子向玻璃钢内部扩散的速率与玻璃钢内部吸附的水分子向溶液中扩散的速率平衡,质量变化率不再随时间增加而变化。初始阶段,四种玻璃钢试样的质量变化率与浸泡时间(以 $s^{1/2}$ 为单位)都呈线性关系,与Fick扩散行为一致^[14],这表明玻璃钢在NaCl溶液中的吸水行为也符合Fick扩散定律。可以采用质量变化率曲线初始阶段的斜率作为吸水速率,玻璃钢试样的吸水速率及最大吸水率如表1所示。

表1 玻璃钢试样的吸水速率及最大吸水率

玻璃钢种类	吸水速率/ $(\times 10^{-4} s^{-1/2})$	最大吸水率/%
MFE-2 GFRP	1.18	0.69
189 GFRP	1.33	0.86
MFE-W1 GFRP	2.85	1.00
MFE-711 GFRP	4.85	1.44

玻璃钢的抗冻性能与其吸水速率及最大吸水率密切相关,渗透进纤维-树脂基体界面的水分子结冰后体积膨胀,溶化后体积减小,这种冻融循环将产生巨大的应力,多次循环后,将使纤维-树脂基体发生界面破坏甚至使树脂破裂。吸水速率及最大吸水率越小,水分子对玻璃钢的冻融破坏作用越小。

2.2 弯曲强度保留率

玻璃钢试样的弯曲强度保留率与冻融循环次数的关系如图2所示。

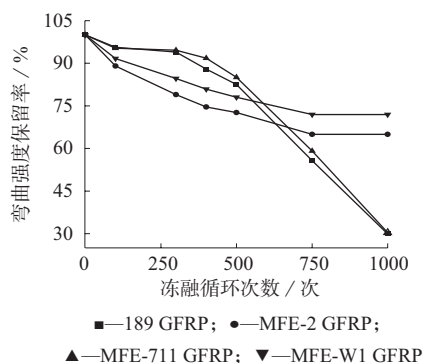


图2 弯曲强度保留率与冻融循环次数的关系

从图2可以看出,189 GFRP和MFE-711 GFRP的弯曲强度保留率在500个冻融循环内缓慢下降,

这是由于渗透进玻璃钢内部的水分子结冰体积膨胀,溶化体积减小,多次冻融循环产生的应力使纤维-树脂基体发生界面破坏造成的;500个循环之后,弯曲强度保留率急剧下降,1000个循环后189 GFRP和MFE-711 GFRP的弯曲强度保留率降低至30%左右,这是由于吸附的水分子经历多次冻融循环后,产生的应力使树脂基体发生开裂破坏造成的。树脂基体破坏之后,不能很好地分散外界施加的应力,所以玻璃钢试样的弯曲强度保留率下降显著。189 GFRP和MFE-711 GFRP的最大吸水率分别为0.86%和1.44%,水分子经历多次冻融循环,产生的应力足以导致树脂基体发生开裂破坏。MFE-2 GFRP和MFE-W1 GFRP的弯曲强度保留率在750个冻融循环内随循环次数增加持续下降,750个循环后,弯曲强度保留率不再变化,而且弯曲强度保留率都高达65%以上,这表明吸附的水分子因冻融循环产生的应力造成的纤维-树脂基体的界面破坏在750个循环后达到完全破坏,弯曲强度降到最低值,但没有出现基体树脂开裂破坏现象,所以弯曲强度保留率较高。MFE-2 GFRP和MFE-W1 GFRP的最大吸水率分别为0.69%和1.0%,冻融循环产生的应力不足以导致树脂基体发生开裂破坏。

MFE-W1 GFRP的最大吸水率比189 GFRP的最大吸水率大,但其抗冻耐久性能比189 GFRP好。这表明除了最大吸水率外,玻璃钢的抗冻耐久性能还与树脂基体的结构有关。MFE-W1树脂浇铸体的弯曲强度比189树脂浇铸体高,能够承受更大的冻融循环产生的应力,树脂基体未发生开裂破坏。189树脂浇铸体的力学性能差,不能承受住冻融循环产生的应力,树脂基体发生开裂破坏,所以弯曲强度保留率急剧下降。同时,尽管MFE-711树脂浇铸体的力学强度较高,与MFE-W1树脂浇铸体的强度类似,但其最大吸水率高达1.44%,冻融循环产生的应力仍能使树脂基体发生开裂破坏,抗冻耐久性能差。这四种树脂浇铸体及玻璃钢的弯曲强度如表2所示。

表2 树脂浇铸体及玻璃钢的弯曲强度

树脂型号	树脂浇铸体	玻璃钢
189	225	457
MFE-2	288	481
MFE-711	305	550
MFE-W1	300	528

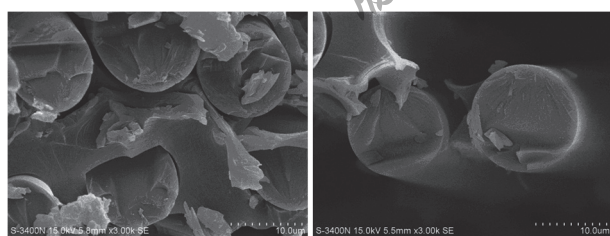
虽然189GFRP和MFE-711 GFRP的吸水速率及最大吸水率分别高于MFE-2 GFRP和MFE-W1

GFRP,但在前500个冻融循环内,189 GFRP和MFE-711 GFRP的弯曲强度保留率高于MFE-2 GFRP及MFE-W1 GFRP。因为在冻融循环条件下,除了水分子的破坏作用外,纤维与树脂基体的热膨胀系数不一致也会导致纤维—树脂基体界面的破坏。由于玻璃纤维布的热膨胀系数与基体树脂的热膨胀系数不同,在交变冻融循环过程中,因温度的变化造成玻璃纤维与树脂基体的膨胀与收缩不一致,使纤维—树脂基体界面作用力减弱,界面遭受破坏^[15]。189 不饱和聚酯树脂和MFE-711 环氧乙烯基酯树脂与玻璃纤维布的热膨胀系数差异比MFE-2和MFE-W1 环氧乙烯基酯树脂与玻璃纤维布的热膨胀系数差异小,由于在初始阶段,渗透进玻璃钢内部的水分子较少,玻璃纤维与树脂基体热膨胀系数的差值对玻璃钢抗冻耐久性能的影响占主要地位,所以在前500个循环,189 GFRP和MFE-711 GFRP的弯曲强度保留率大于MFE-2 GFRP和MFE-W1 GFRP。

同时,从图2还可以看出,为了区分玻璃钢复合材料抗冻耐久性能的好坏,至少需要1000次的冻融循环试验。

2.3 SEM分析

189 GFRP冻融循环前后冲击断面的SEM照片如图3所示。



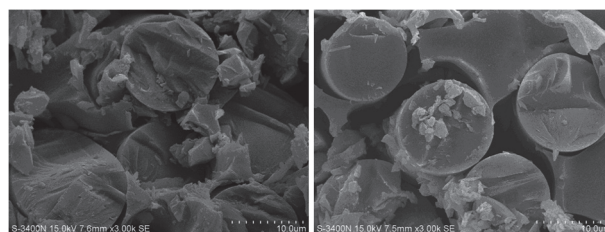
(a) (b)
a—冻融前; b—1000次冻融循环后

图3 189 GFRP冻融循环前后断面SEM照片(放大3000倍)

从图3可以看出,冻融前,纤维与树脂基体界面结合紧密,界面作用力强,玻璃钢的力学强度高^[16]。1000次冻融循环后,纤维与树脂基体界面间出现较宽缝隙,界面间的作用力遭到严重破坏,宏观表现为玻璃钢的力学强度降低。而且,玻璃钢的断面变得不规整,纤维周围几乎没有树脂残留,这是由于在1000次冻融循环后,树脂基体发生开裂破坏,力学强度急剧下降,在外界冲击力作用下脱离断裂界面造成的。

MFE-2 GFRP冻融循环前后冲击断面的SEM

照片如图4所示。



(a) (b)
a—冻融前; b—1000次冻融循环后

图4 MFE-2 GFRP冻融循环前后断面的SEM照片(放大3000倍)

从图4可以看出,冻融前,纤维与树脂基体界面结合紧密,界面作用力强,玻璃钢的力学强度高。1000次冻融循环后,纤维与树脂基体界面间出现缝隙,纤维与树脂基体界面间的作用力遭到严重破坏,宏观表现为玻璃钢的力学强度降低。与189 GFRP相比(图3b),MFE-2 GFRP在1000次冻融循环后,纤维周围有较多树脂残留(图4b),玻璃钢断面仍比较整齐,这表明MFE-2 GFRP在1000次冻融循环后树脂基体没有出现开裂破坏现象,树脂仍具有良好的力学强度和分散应力的能力,宏观表现为MFE-2 GFRP的力学强度保留率较高。

2.4 氯离子渗透结果

渗入混凝土表层的氯离子质量分数与冻融循环次数的关系如表3所示。

表3 不同冻融循环次数下渗入混凝土表层的氯离子质量分数 %

玻璃钢种类	循环次数/次				
	100	300	500	750	1000
189 GFRP	0	0	0	0	0.08
MFE-711 GFRP	0	0	0	0	0.12
MFE-W1 GFRP	0	0	0	0	0
MFE-2 GFRP	0	0	0	0	0

从表3可以看出,1000次冻融循环后,在189 GFRP和MFE-711 GFRP包覆的混凝土试样表层检测到氯离子渗入,而在MFE-2 GFRP及MFE-W1 GFRP包覆的混凝土试样表层未检测到氯离子渗入。玻璃钢具有优异的阻隔性能, H_2O 、钠离子、氯离子很难渗透过玻璃钢包覆层,但是如果树脂基体发生开裂破坏, H_2O 、钠离子、氯离子就很容易通过裂缝向玻璃钢内部渗透,造成包覆结构的腐蚀。189 GFRP和MFE-711 GFRP的树脂基体在冻融循环产生的应力作用下,逐渐产生开裂破坏,裂缝宽度及深度随冻融循环次数增加而扩大,1000次冻融循环后,树脂基体产生贯通裂缝,氯离子通过贯通裂缝穿透玻璃钢包覆层到达混凝土表面。由于贯通裂缝的产生,189 GFRP和MFE-711 GFRP的弯曲强度保

留率在1000次冻融循环后降至30%左右。MFE-2 GFRP及MFE-W1 GFRP的抗冻性能较好,1000次冻融循环后,树脂基体没有发生开裂破坏,也未产生贯通裂缝,氯离子无法穿透玻璃钢包覆层,所以混凝土表面未检测到氯离子渗入。

3 结论

(1)1000次冻融循环试验后,189 GFRP和MFE-711 GFRP的树脂基体在冻融循环产生的应力作用下发生开裂破坏,弯曲强度保留率降低至30%左右,出现氯离子渗透,不能满足冰冻环境条件下的使用要求。

(2)MFE-2 GFRP和MFE-W1 GFRP在750次冻融循环后,弯曲强度保留率降至最低值65%,且不再随冻融循环次数增加而降低,它们的树脂基体在冻融循环产生的应力作用下未发生开裂破坏,具有较好的抗冻耐久性能。

(3)玻璃钢复合材料的冻融破坏是缓慢累积的过程,为了区分玻璃钢复合材料抗冻耐久性能的好坏,至少需要1000次的冻融循环试验。

参考文献

- [1] Sousa J M, Correia J R, Cabral-Fonseca S, et al. Effects of thermal cycles on the mechanical response of pultruded GFRP profiles used in civil engineering applications[J]. Composite Structures, 2014, 116:720-731.
- [2] Kim H Y, Park Y H, You Y J, et al. Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions[J]. Composites Structures, 2008, 83(1):37-47.
- [3] 程旭东,孙连方,曹志烽,等. 钢筋非均匀锈蚀导致的混凝土保护层膨胀开裂过程分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(3):257-264.
Cheng Xudong, Sun Lianfang, Cao Zhifeng, et al. Cracking process analysis of concrete cover caused by non-uniform corrosion [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(3):257-264.
- [4] Ronagh H R, Eslami A. Flexural retrofitting of RC buildings using GFRP/CFRP -A comparative study[J]. Composites Part B, 2013, 46:188-196.
- [5] Yun Yanchun, Wu Yufei. Durability of CFRP-concrete joints under freeze-thaw cycling[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011, 65:401-412.
- [6] Hiroaki A, Yoshikazu M, Hiromasa N. Long-term exposure test for corrosion control of steel pipe piles//Coast technology research center symposium[C]. Japan:Coast Technology Research Center, 2006:79-82.
- [7] Shi Jiawei, Zhu Hong, Wu Gang, et al. Tensile behavior of FRP and hybrid FRP sheets in freeze-thaw cycling environments[J]. Composites Part B, 2014, 60:239-247.
- [8] 任慧韬,姚谦峰,胡安妮. 纤维增强复合材料的耐久性能试验研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(5):520-526.
Ren Huitao, Yao Qianfeng, Hu Anni. Experimental study on durability of fiber reinforced polymer[J]. Journal of Building Materials, 2005, 8(5):520-526.
- [9] Khan F, Kim Y J. Time-dependent and residual behavior of pultruded GFRP beams subjected to sustained intensities and cold temperature[J]. Cold Region Science and Technology, 2012, 74-75:43-51.
- [10] Nordin C, Ma Z J, Penumadu D. Combined effect of loading and cold temperature on the stiffness of glass fiber composites[J]. Journal of Composites and Construction, 2010, 14(2):224-230.
- [11] Rivera J, Karbhari V M. Characterization of sub-zero response of vinyl ester FRP in civil infrastructure renewal//Proceedings of the 11th international offshore and polar engineering conference[C]. Beijing:International Society of Offshore and Polar Engineers, 2001:124-130.
- [12] Nardone F, Di Ludovico M, J De Casoy Basalo F, et al. Tensile behavior of epoxy based FRG composites under extreme service conditions[J]. Composites Part B, 2012, 43 (3):1 468-1 474.
- [13] Huang Gu. Behaviors of glass fiber / unsaturated polyester composites under seawater environment[J]. Material and Design, 2009, 30(4):1 337-1 340.
- [14] Xu Jiang, Henk Kolstein, Frans S K B. Moisture diffusion and hygrothermal aging in pultruded fibre reinforced polymer composites of bridge decks[J]. Material and Design, 2012, 37:304-312.
- [15] Choi W C, Yun H D. Acoustic emission activity of CFRP-strengthened reinforced concrete beams after freeze-thaw cycling [J]. Cold Regions Science and Technology, 2015, 110:47-58.
- [16] Kuboki T, Jar P Y B, Forest T W. Influence of interlaminar fracture toughness on impact resistance of glass fibre reinforced polymers[J]. Composite Science and Technology, 2003, 63(7):943-953.

巴斯夫计划扩大欧洲工程塑料配混能力

据悉,巴斯夫公司近期表示,公司将扩大欧洲工程塑料配混料产能。巴斯夫公司将于2017年前在德国施瓦茨海德工厂内新增7万t/a的工程塑料配混产能。该项目包

括对巴斯夫旗下 Ultramid 品牌尼龙和 Ultradur 品牌 PBT 配混进行扩能,将新增约50个工作岗位。此次扩能完成后,巴斯夫在全球的尼龙和PBT配混能力将超过70万t/a。

(中石新网)