

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.020

玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区的自然老化研究

刘亚平¹, 王荣华¹, 王登霞¹, 李元哲², 李晖¹, 孙岩¹, 李倩倩¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 临沂市科学技术合作与应用研究院, 山东临沂 273400)

摘要: 对玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区的大气暴露三年和库内暴露八年的样品分别进行研究, 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; 对样品进行了扫描电镜微观分析; 同时对漠河地区的玻纤增强乙烯基酯树脂进行了寿命预测, 计算出材料弯曲性能保留率下降到75%时所需时间。

关键词: 玻纤增强乙烯基酯树脂; 漠河地区; 力学性能; 表面形貌; 寿命预测

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0086-04

Study on Natural Aging of Glass Fiber Reinforced Vinyl Resin in Mohe County Area

Liu Yaping¹, Wang Ronghua¹, Wang Dengxia¹, Li Yuanzhe², Li Hui¹, Sun Yan¹, Li Qianqian¹

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Linyi Institute of Science and Technology Cooperation and Application, Linyi 273400, China)

Abstract: Glass fiber reinforced vinyl resin samples exposure to the atmosphere for three years and eight years in the library in Mohe region were studied. The tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and compressive strength, such 5 kinds of mechanical properties and their changing tendency were investigated. The samples were analyzed by scanning electron microscope and the service life of glass fiber reinforced vinyl ester resin in Mohe County was predicted, and the required time for its bending property retention rate decreased to 75% was calculated.

Keywords: glass fiber reinforced vinyl ester resin; mohe county area; mechanical property; surface morphology; life prediction

玻纤增强乙烯基酯树脂作为新型材料^[1-4], 因轻量、耐腐蚀、易成型及良好力学性能等在实际使用过程中得到了大量的应用。作为一种高分子材料, 其在应用过程中常会接触到多种环境因素, 导致材料的性能随使用时间延长而发生变化即出现老化现象, 关于玻纤增强乙烯基酯树脂老化性能的研究已引起人们的普遍重视, 对于其老化性能的研究在新材料的研发与应用方面具有十分重要的意义。

大气自然暴露试验是评估材料寿命最直接和最有效的方法, 笔者通过对玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区多年的自然老化试验结果进行宏观和微观性能研究, 明确了玻纤增强材料在漠河地区性能的变化规律, 同时对其老化寿命进行预测研究^[5-12]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻纤: 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

拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试, 拉伸速度为 2 mm/min, 每组样品数为 5 根, 试样类型: II 型。

压缩强度按 GB/T 1448-2005 测试, 压缩速度为 5 mm/min, 每组样品数为 5 根。

弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试, 弯曲速度为 2 mm/min, 每组样品数为 5 根。

SEM 分析: 样品表面喷金处理, 放大倍数分别为 100, 200, 400, 800 倍, 采用 SEM 进行分析。

大气暴露试验: 按 GB/T 2573-1989 进行测试, 采用朝南 45° 暴露角。库内暴露试验: 按 WJ 2156-1993 进行测试, 样品的摆放应单层水平。大气暴露样品取样周期为: 3, 6, 9, 12, 18, 24, 30, 36 个月。库内暴露样品取样周期为: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 年。

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: 2016-01-27

2 结果与讨论

2.1 玻纤增强乙烯基酯外观的变化

笔者以弯曲强度为指标对库内自然老化样品存储寿命进行预测研究。图1为玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河大气暴露试验样品外观图。

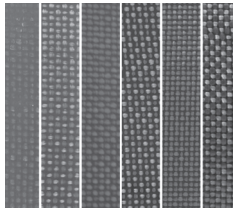


图1 玻纤增强乙烯基酯树脂漠河大气暴露试验样品外观图

经过漠河三年的大气暴露试验,玻纤增强乙烯基树脂见光面上的乙烯基酯树脂逐渐脱落,露出了玻纤织布。而漠河库内暴露三年的样品外观几无变化。

2.2 玻纤增强乙烯基酯力学性能的变化规律

表1、表2分别为玻纤增强乙烯基酯漠河地区自然老化样品力学性能保留率数据。

表1 玻纤增强乙烯基酯树脂漠河大气暴露样品力学性能保留率

项目	试验周期/月										
	0	3	6	9	12	18	24	30	36		
拉伸强度保留率/%	100	99	102	98	96	96	93	89	87		
拉伸弹性模量保留率/%	100	102	106	111	107	106	110	103	105		
弯曲强度保留率/%	100	99	100	97	96	94	92	88	86		
弯曲弹性模量保留率/%	100	110	111	106	115	109	114	112	115		
压缩强度保留率/%	100	113	119	120	118	108	109	93	90		

从表1可以看出,拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量开始均保持较高的保留率,随着老化时间的加大,以光、热为主的环境因素对材料的破坏程度加重,力学性能保留率呈现下降趋势。总体来说,拉伸强度和弯曲强度保留率下降较大。

表2 玻纤增强乙烯基酯树脂库内暴露样品力学性能保留率

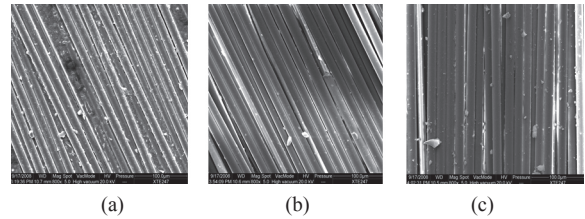
项目	试验周期/年								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
拉伸强度保留率/%	100	100	104	99	97	96	95	93	92
拉伸弹性模量保留率/%	100	110	116	109	109	107	109	108	110
弯曲强度保留率/%	100	100	99	98	97	96	95	94	92
弯曲弹性模量保留率/%	100	115	121	116	110	109	110	109	113
压缩强度保留率/%	100	123	117	121	116	109	110	99	97

从表2可以看出,拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量开始均保持较高的保留率,随着老化时间加长,力学性能保留率呈现缓慢下降的趋势。

2.3 玻纤增强乙烯基酯微观性能的变化规律

图2为玻纤增强乙烯基酯树脂在自然老化试验

中的SEM图。



老化时间:a—1年;b—2年;c—3年

图2 玻纤增强乙烯基酯树脂在自然老化试验中的SEM图

从SEM图可以看出,自然老化1年后,纤维表面上还附着有大量的树脂基体;当老化时间延长至2年后,样品表面的树脂含量明显减少,裸露玻纤数量增加,并伴随有裂纹的出现,表明材料已经出现了一定程度的老化;自然老化3年后,增强纤维表面几乎没有树脂粘附,但样品表面未出现深度方向的扩展裂纹,推测可知,自然老化过程中样品表面的树脂出现老化、粉化直至与基体脱离,致使增强相玻纤露出。同时可以看出,在整个老化过程中,玻纤基本未发生变化,玻纤的存在在一定程度上阻止了裂纹的扩展,保护了树脂,阻止了其进一步的老化。

2.4 玻纤增强乙烯基酯树脂寿命预测

笔者采用回归分析的方法对玻纤增强乙烯基酯树脂的寿命进行预测。根据材料的力学性能变化规律,分析玻纤增强乙烯基酯材料自然老化过程中弯曲强度性能的试验数据,发现其与老化时间之间存在一元线性回归方程关系,设线性模型方程为: $y=a+bx$ 。

(1) 漠河大气暴露寿命预测计算和验证。

这里设自由度 $n=9$,为求线性回归方程,对所需要的计算列于表3。

表3 相关数据计算结果

i	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0	100	0	10 000	0
2	3	99	9	9 801	297
3	6	100	36	10 000	600
4	9	97	81	9 409	873
5	12	96	144	9 216	1 152
6	18	94	324	8 836	1 692
7	24	92	576	8 464	2 208
8	30	88	900	7 744	2 640
9	36	86	1 296	7 396	3 096
Σ	138	852	3 366	80 866	12 558

由表3中数据可得:

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \times 138 = 15.3; \quad \bar{y} = \frac{1}{9} \times 852 = 94.7$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = 3366 - 9 \times 15.3^2 = 1250$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - ny^2 = 80866 - 9 \times 94.7^2 = 210$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} = 12558 - 9 \times 15.3 \times$$

$$94.7 = -506$$

可以求得,

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-506}{1250} = -0.4$$

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 94.7 - 15.3 \times (-0.4) \approx 100$$

漠河地区玻纤增强乙烯基酯大气暴露回归直线方程为 $y=100-0.4x$ ($y=a+bx$)。

下面以 T 检验法对上述回归方程的回归效果进行检验。

$$Q = S_{yy} - b^2 S_{xx} = 210 - (-0.4)^2 \times 1250 = 5.17$$

$$\sigma = Q / (n-2) = 5.17 / (9-2) = 0.74$$

$$T = \frac{b}{\sqrt{\sigma}} \times \sqrt{S_{xx}} = \frac{-0.4}{\sqrt{0.74}} \times \sqrt{1250} = -16.65$$

查 t 分布表, $n=9$, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7)=1.8946 < 16.65$, 表明上述方程回归效果显著。

以拉伸强度保留率下降到 75% 时作为衡量指标, 所需时间为:

$$x = (100 - 75) / 0.4 = 62.5 \text{ 个月}$$

(2) 漠河库内暴露寿命预测计算和验证。

这里 $n=9$, 为求线性回归方程, 对所需要的计算列于表 4。

表 4 相关数据计算结果

i	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0	100	0	10000	0
2	1	100	1	10000	100
3	2	99	4	9801	198
4	3	98	9	9604	294
5	4	97	16	9409	388
6	5	96	25	9216	480
7	6	95	36	9025	570
8	7	94	49	8836	658
9	8	92	64	8464	736
Σ	36	871	204	84355	3424

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \times 36 = 4; \quad \bar{y} = \frac{1}{9} \times 871 = 96.8$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = 204 - 9 \times 4^2 = 60$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - ny^2 = 84355 - 9 \times 96.8^2 = 61.6$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} = 3424 - 9 \times 4 \times$$

$$96.8 = -60$$

可以求得:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-60}{60} = -1$$

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 96.8 - 4 \times (-1) \approx 100$$

漠河地区玻纤增强乙烯基酯树脂库内暴露回归直线方程为 $y=100-x$ ($y=a+bx$)。

同样以 T 检验法对上述方程回归效果进行检验。

$$Q = S_{yy} - b^2 S_{xx} = 61.6 - (-1)^2 \times 60 = 1.56$$

$$\sigma = Q / (n-2) = 1.56 / (9-2) = 0.22$$

$$T = \frac{b}{\sqrt{\sigma}} \times \sqrt{S_{xx}} = \frac{-1}{\sqrt{0.22}} \times \sqrt{60} = -16.43$$

查 t 分布表, $n=9$, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7)=1.8946 < 16.43$, 表明上述方程回归效果显著。

以拉伸强度保留率下降到 75% 时作为衡量指标, 所需要的时间为:

$$x = (100 - 75) / 1 = 25 \text{ 年}$$

由以上分析可得玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区大气暴露三年和库内暴露八年的线性回归方程见表 5。

表 5 玻纤增强乙烯基酯树脂漠河地区线性回归方程

试验方式	线性回归方程	自由度 (n)	T	$t_{0.05}$
大气暴露	$y=100-0.4x$	9	16.65	$t_{0.05}(7)=1.8946$
库内暴露	$y=100-x$	9	16.43	$t_{0.05}(7)=1.8946$

注: x 单位为月, x 单位为年。

通过表 5 得到玻纤增强乙烯基酯树脂弯曲强度保留率下降到 75% 时所需的实际时间, 见表 6。

表 6 玻纤增强乙烯基酯树脂保留率下降到 75% 需要的时间

试验方式	保留率到 75% 需要的时间 / 月	加速因子
大气暴露	62.5	4.8
库内暴露	300	

3 结论

(1) 玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区三年大气暴露试验后, 样品表面颜色变化明显, 树脂脱落, 玻纤外露; 库内暴露八年样品外观几无变化。

(2) 在漠河三年大气暴露和八年库内暴露试验中, 玻纤增强乙烯基酯树脂在试验初期都出现力学性能增大的现象, 随着老化时间增加, 总体呈现下降的趋势。

(3) 用线性回归的方法来预测材料的寿命, 玻纤增强乙烯基酯树脂弯曲强度保留率下降到 75% 为性能失效指标时, 大气暴露需要 62.5 个月, 库内暴露需要 300 个月, 二者之间的加速因子为 4.8。

参考文献

- [1] 周同悦. 乙烯基酯树脂的环境老化及其碳纤维复合材料的电化学腐蚀行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
Zhou Tongyue. Environmental aging on vinyl ester resin and electrochemical corrosion on carbon fiber / vinyl ester resin composite [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,

- 2006.
- [2] 孙岩,王登霞,刘亚平,等. 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯加速老化与自然老化的相关性[J]. 复合材料学报,2014,31(4):916-924.
Sun Yan, Wang Dengxia, Liu Yaping, et al. Natural aging and accelerated aging correlation of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014,31(4):916-924.
 - [3] 左晓玲,张道海,罗兴,等. 长玻纤增强复合材料老化研究进展及防老化研究[J]. 塑料工业,2013,41(1):18-21.
Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Advances in the study of aging and anti-aging of long glass fiber reinforced composites[J]. China Plastics Industry, 2013,41(1):18-21.
 - [4] 李华,冯圣玉,金子明. 玻璃纤维增强乙烯基树脂抗冲击复合材料研究[J]. 工程塑料应用,2006,34(4):17-20.
Li Hua, Feng Shengyu, Jin Ziming. Study on the vinylester resin/glass fiber impact composite[J]. Engineering Plastics Application, 2006,34(4):17-20.
 - [5] Wang Huaixi, Xie Huimin, Hu Zhenxing, et al. The influence of UV radiation and moisture on the mechanical properties and micro-structure of single Kevlar fibre using optical methods[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012,97:1755-1761.
 - [6] 肖迎红,汪信,陆路德,等. 玻纤增强热塑性聚酯复合材料湿热老化研究[J]. 工程塑料应用,2001,29(9):35-37.
Xiao Yinghong, Wang Xin, Lu Lude, et al. Study on the age hygrothermal ageing of glass fiber reinforced thermoplastic polyester composite[J]. Engineering Plastic Application, 2001,29(9):35-37.
 - [7] 孙博,李岩. 复合材料湿热老化行为研究及其耐久性预测[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(4):28-34.
Sun Bo, Li Yan. The study on hygrothermal aging behavior of composites and the prediction model of durability[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(4):28-34.
 - [8] 王荣华,王小燕,李晖,等. 玻纤增强尼龙66人工加速光老化性能的研究[J]. 化工新型材料,2015,43(3):129-131.
Wang Ronghua, Wang Xiaoyan, Li Hui, et al. Study on the property of glass fiber reinforced nylon 66 composite in accelerated photo-aging[J]. New Chemical Materials, 2015,43(3):129-131.
 - [9] Shiva E, Fathollah T B, Farid T. Long-term hygrothermal response of perforated GFRP plates with / without application of constant external loading[J]. Polymer Composites, 2012,33(4):467-475.
 - [10] Ellyin F, Maser R. Environmental effects on the mechanical properties of glass fiber epoxy composite tubular specimens[J]. Composites Science and Technology, 2004,64(12):1863-1874.
 - [11] Lee B-L. Effects of moisture and thermal cycling on in-plane shear properties of graphite fibre-reinforced cyanate ester resin composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996,27(11):1015-1022.
 - [12] 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.

“无 BPA”塑料制品并非安全无忧

如今,从瓶装水到吸管杯等塑料制品公司,均在广告中将“不含双酚 A(BPA)”作为安全指标大加宣扬。然而,美国加州大学洛杉矶分校的一项新研究表明,一种 BPA 的替代物质双酚 S(BPS)能加速胚胎发育进而扰乱生殖系统。

在《分泌学》杂志上发表的这一研究,首次通过动物检验了 BPA 和 BPS 对控制生长的关键大脑细胞以及参与繁殖器官功能的影响。研究论文资深作者、大卫格芬医学院生理学教授、生殖内分泌学家南希·维恩说,研究表明制作塑料用的 BPA 替代品并不一定更安全。研究人员选择斑马鱼作为实验对象,因为斑马鱼的胚胎透明,方便“观察”细胞的生长变化。他们发现,暴露于低水平(相当于在污染河水中的含量)BPA 和 BPS 后,斑马鱼的胚胎发育阶段在 25 h 内发生了变化,比在不含 BPA 和 BPS 的水中发育快了许多。维恩说,鱼卵加速孵化意味着早产。研究人员还使用绿色荧光蛋白进行标记,用以追踪鱼类控制生殖和内分泌的大脑细胞的发育过程。他们发现,内分泌神经元的数目竟然增长了 40%,表明 BPA 的确调节了生殖系统。维恩表示,暴露于低水平 BPA 对胚胎控制发育的大脑细胞有重大影响,同样“这种影响也存在于 BPS 制品中,BPS 并非无害”。BPA 和 BPS 不仅通过雌激素系统,还能通过部分甲状腺激素系统来产生影响。甲状腺激素对怀孕期间的大脑发育非常重要,所以此

研究对人类胚胎和胎儿发育意义重大。(中国聚合物网)

复合材料室外地板和围栏年复合增长率可达 12.6%

据市场咨询公司 Marketsand Markets 发布的最新报告称,到 2020 年全球复合材料室外地板和围栏市场将从 2015 年的 16 亿美元增长至 30.9 亿美元,年复合增长率为 12.6%。这份报告从产品类型(共挤和非共挤)、树脂类型(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯及其他)、用途(住宅及非住宅)以及地区对 2015~2020 年期间全球复合材料室外地板及围栏市场进行了预测。

报告指出,非共挤木塑复合材料地板相对普通木地板和围栏的价格高,但是其维护成本及长期拥有成本低。共挤木塑复合材料地板价格相对非共挤地板又高一些,因为这种材料有一个保护层,因此其耐候性强、表面硬度高、不易刮花、吸水率低、不易腐蚀和长霉。报告还指出,到 2020 年前这段期间,非住宅应用将是复合材料地板和围栏市场中增长最快的一个应用领域。非住宅应用包括码头、船坞、公共木板道路、商用建筑庭院和地板等。共挤木塑复合材料一般用于与水接触的应用中,而且用量较大。北美是复合材料室外地板和围栏最大的市场,其中美国占较大的份额。此外,市场增长动力来自于美国 2008 年经济危机后住宅市场的复苏,以及低维护建筑产品需求的增长。(中塑在线)