

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.017

玻璃纤维增强乙酸乙烯酯自然老化寿命预测研究^{*}

刘亚平,孙敏,李晖,孙岩,李倩倩,夏敏

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:对玻璃纤维增强乙酸乙烯酯的自然老化样品进行研究,考察了其拉伸强度的变化趋势。并对其自然老化寿命进行了线性回归分析,得到了6个地区的线性回归方程,计算出拉伸强度下降到50%需要的时间。

关键词:玻璃纤维;乙酸乙烯酯;自然老化;拉伸强度

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0062-04

Study on Natural Aging Life Prediction of Glass Fiber Reinforced Vinyl Acetate

Liu Yaping, Sun Min, Li Hui, Sun Yan, Li Qianqian, Xia Min

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: The natural aging samples of glass fiber reinforced vinyl acetate were studied to examine their tensile strength's trends. The natural aging life of glass fiber reinforced vinyl acetate samples of six regions was linear regression analysed, the linear regression equation was acquired, and the required time of tensile strength dropped to 50% was calculated.

Keywords: glass fiber ; vinyl acetate ; natural aging ; tensile strength

自然老化试验是利用自然环境条件进行老化的一类试验方法。它主要包括自然气候暴露试验方法、耐光性试验方法、自然贮存试验方法、加速大气暴露老化试验方法、玻璃板过滤后日光下暴露试验方法、地下埋藏试验方法、水中浸泡试验方法等。这类试验方法的特点是试验条件与自然环境条件相同,得到的试验数据和结果比采用人工气候加速试验的试验数据和结果更真实可靠,因此可以作为材料和应用部门进行选材和鉴定产品耐候性的主要依据,但是,该类试验的缺点是试验过程慢,试验周期长^[1-3]。

目前,玻璃纤维增强复合材料(GFRC)由于具有比强度和比模量高、性能可设计和易于整体成型等许多优异特性,因而在各个领域都获得了广泛应用。笔者通过对同一批GFRC试验样品在6个地区的自然老化性能的试验结果进行对比,得出各个材料在不同地区的力学性能变化趋势,并对GFRC的自然老化寿命进行了预测研究。

1 实验部分

1.1 原材料

GFRC:自制。

1.2 仪器及设备

万能材料试验机:RGT-10A型,深圳瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

将玻璃纤维和乙酸乙烯酯采用真空辅助成型(VARI)工艺压制成3.2 mm厚的结构板材,并利用水切割的方法将板材切割成符合国标的尺寸为250 mm×25 mm的试样条。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1447-2005测试,拉伸速度为2 mm/min。每批样品为5根,试样类型为Ⅱ型。

自然老化试验选取大气暴露的样品。大气暴露试验中,选取西双版纳、万宁、拉萨、漠河、济南、厦门6个地区的样品进行研究。自然老化试验按GB/T 2573-1989《玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法》进行,采用朝南45°暴露角。6个试验地区的环境气候基本情况见表1。

2 结果与讨论

对GFRC采用回归分析的方法来预测材料的寿命。回归分析是研究相关关系的一种数学工具,提供了变量之间关系的一种近似表达,即经验公式。经验公式可以用来达到预测和控制的目的。

根据试验结果,分析GFRC拉伸强度的试验数

^{*} 国防科工局环境与试验观测重点项目(H092006A004)

联系人:刘亚平,硕士,主要从事高分子材料老化研究

收稿日期:2012-01-25

表 1 6 个试验地区气候基本情况

气候特征参数	试验站					
	万宁	漠河	拉萨	厦门	西双版纳	济南
气候类型	湿热海洋性气候	寒冷内陆气候	高原气候	亚热带海洋性气候	亚热带雨林气候	温带气候
海拔 / m	12.3	613.0	3658		626.6	51.6
年平均气温 / ℃	24.5	-3.5	7.4	21	21.4	14.5
年平均相对湿度 / %	86	58			82	60
日照时数 / h	2091	2501	3000		1799	2776
降水量 / mm	1515.0	491.0	500	1100	1664.1	
气候特点	①	②	③	④	⑤	⑥

注:①北热带海洋性气候,气候炎热,湿度大;②气候寒冷,冬季长,-40℃天数每年可达2个月以上;③全年多晴朗天气,冬无严寒,夏无酷暑,属高原季风半干旱气候。高海拔、低气压、强辐射、含氧量少;④亚热带海洋性气候,夏无酷暑,冬无严寒,温和多雨;⑤长夏无冬,春秋相连,雨热同季,雨量充沛,降水强度大;⑥气候温和,没有湿热月。

据,发现符合一元线性回归方程,设线性模型方程为: $y=a+bx$ 。具体方法是以某一地区的拉伸强度试验数据为例进行一元线性回归方程分析计算。得到回归方程,从而进行寿命预测研究。

图1~图6是GFRC在6个地区大气暴露试验中前期的后固化过程结束后,得到的拉伸强度保留率。

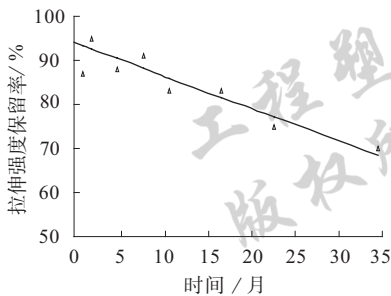


图 1 GFRC 西双版纳地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在西双版纳地区的大气暴露试验结果可以看出,经过 35 个月试验,拉伸强度总体略有下降,11 个月时拉伸强度保留率为 83%,35 个月时降为 70%。

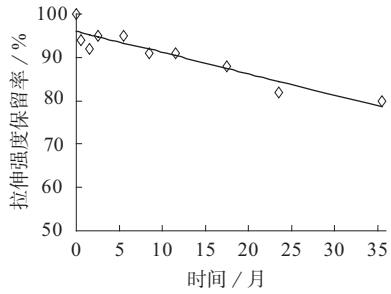


图 2 GFRC 万宁地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在万宁地区的大气暴露试验结果可以看出,经过 35.5 个月试验,拉伸强度变化很小,17.5 个月时拉伸强度保留率为 88%,35.5 个月时降为 80%。

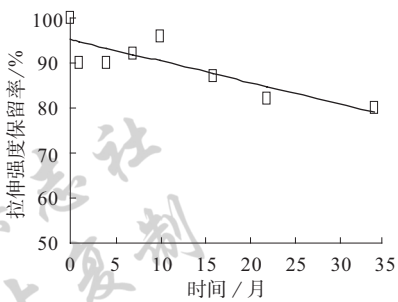


图 3 GFRC 拉萨地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在拉萨地区的大气暴露试验结果可以看出,经过 34 个月试验,拉伸强度变化幅度不大,16 个月时拉伸强度保留率为 87%,34 个月时降为 80%。

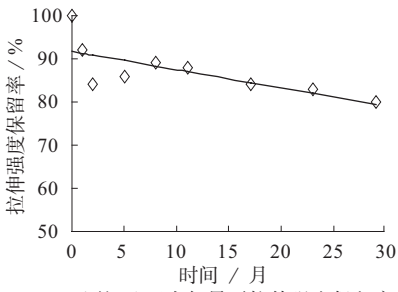


图 4 GFRC 厦门地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在厦门地区的大气暴露试验结果可以看出,经过 30 个月试验,拉伸强度变化趋势平稳,17 个月时拉伸强度保留率为 84%,30 个月时降为 80%。

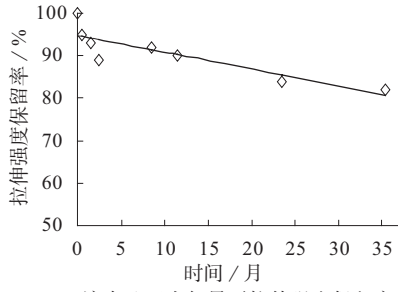


图 5 GFRC 济南地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在济南地区的大气暴露试验结果可以看出,经过 35.5 个月试验,拉伸强度变化幅度不大,23.5 个月时拉伸强度保留率为 84%,35.5 个月时降为 82%。

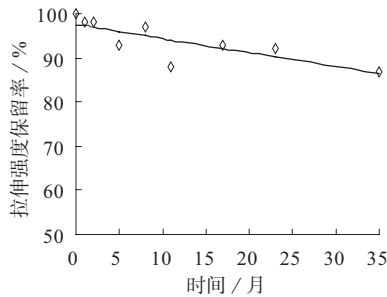


图 6 GFRC 漠河地区大气暴露拉伸强度保留率变化

从 GFRC 在漠河地区的大气暴露试验过程可以看出,经过 35 个月试验,拉伸强度变化幅度很小,17 个月时拉伸强度保留率为 93%,35 个月时降为 87%。

下面以西双版纳地区自然老化为例进行计算说明:

这里取样次数 $n=9$,为求线性回归方程,对所需数据计算结果列于表 2。

表 2 相关数据计算结果

序号	时间(x_i) / 月	保留率(y_i) / %	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0	100	0	10 000	0
2	1	87	1	7 569	87
3	2	95	4	9 025	190
4	5	88	25	7 744	440
5	8	91	64	8 281	728
6	11	83	121	6 889	913
7	17	83	289	6 889	1 411
8	23	75	529	5 625	1 725
9	35	70	1 225	4 900	2 450
Σ	102	772	2 258	66 922	7 944

由表 2 数据可得:

$$\bar{x} = \frac{1}{9} \times 102 = 11.33; \quad \bar{y} = \frac{1}{9} \times 772 = 85.78;$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = 2258 - 9 \times 11.33^2 = 1102;$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - n\bar{y}^2 = 66922 - 9 \times 85.78^2 = 702;$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - n\bar{x}\bar{y} = 7944 - 9 \times 11.33 \times 85.78 = -805$$

可以求得:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{-805}{1102} = -0.73;$$

$$a = \bar{y} - \bar{x}b = 85.78 - 11.33 \times (-0.73) = 94.06$$

所以,回归直线方程为 $y = 94.06 - 0.73x$ 。

下面用 T 检验法检验上面得到的回归效果是否显著。

$$Q = S_{yy} - b^2 S_{xx} = 702 - (-0.73)^2 \times 805 = 113;$$

$$\sigma = Q/(n-2) = 113/(9-2) = 16.1;$$

$$T = \frac{b}{\sqrt{\sigma}} \times \sqrt{S_{xx}} = \frac{0.73}{\sqrt{16.1}} \times \sqrt{1102} = -6.0373$$

查 t 分布表, $n=9$, $\alpha/2=0.05$, $t_{0.05}(7)=1.8946 < 6.0373$,说明回归效果是显著的。

拉伸强度保留率失效到 50% 时,所需时间为:

$$x = (94.06 - 50) / 0.73 = 60 \text{ 个月},$$

考虑到预测寿命是在自然老化试验前期后固化结束后进行的,因此西双版纳地区拉伸强度保留率失效到 50% 时,所需要的实际预测时间为 $60+1$ (后固化时间)=61 个月。

同样的方法得到其它 5 个地区的线性回归方程,见表 3。

表 3 6 个地区线性回归方程

地区	线性回归方程	自由度(n)	$ T $	$t_{0.05}$
西双版纳	$y=94.06-0.73x$	9	6.0373	$t_{0.05}(7^*)=1.8946$
万宁	$y=95.99-0.49x$	10	7.4322	$t_{0.05}(8^*)=1.8595$
拉萨	$y=95.31-0.47x$	8	2.4547	$t_{0.05}(6^*)=1.9432$
厦门	$y=91.74-0.42x$	9	2.9039	$t_{0.05}(7^*)=1.8946$
济南	$y=94.75-0.39x$	8	4.3916	$t_{0.05}(6^*)=1.9432$
漠河	$y=97.53-0.31x$	9	3.4933	$t_{0.05}(7^*)=1.8946$

注:()内*数值为置信度,为在该地区测得的有效数据个数 $n-2$ 。

通过上表,得到拉伸强度在 6 个地区的大气暴露试验中,保留率下降到 50% 时,所需要的实际预测时间见表 4。

表 4 GFRC 拉伸强度保留率下降到 50% 需要的实际预测时间

地区	后固化时间 / 月	保留率到 50% 需要的时间 / 月
西双版纳	1	61
万宁	0.5	94.5
拉萨	2	98
厦门	1	100
济南	0.5	115.5
漠河	1	154

3 结论

(1)在对大气暴露下 GFRC 拉伸强度寿命预测中,使用寿命和当地的气候密切相关,具体规律为高温高湿的西双版纳地区 GFRC 使用寿命最短,以 50% 失效为例,只需要 61 个月,而处于高寒地区的漠河则需要 154 个月,二者相差 2.5 倍。其它地区介于二者之间。

(2)投放 6 个地区的 GFRC 在自然老化试验初期都处于后固化阶段,因此在实际预测材料的使用

寿命时,要根据不同地区的后固化时间,在方程求解得到失效时间的数值上加上前期的后固化时间。

(3) 由于 GFRC 本身具有的不稳定特点,导致了在整个试验过程中,试验数据会发生一定的偏离,因此在实际处理过程中,应该剔除那些异常值,这样得到的寿命值更加可信。

英国加大飞机部件复合材料研发力度

近日,由英国巴斯大学和布里斯托尔大学,以及英国航空航天工业三方机构组成的科研团队表示将通过开发和应用复合材料从而达到减少太空旅行碳排放量的目标。

该项目主要研究如何使用复合材料制造飞行器机翼部件的新方法,具体来讲,就是使用通过平板弯曲的碳纤维来制造抗冲击性能强,并且抗弯曲的结构。英国工程和物理科学研究委员会和飞机制造商空中客车公司和 GKN 公司为这个项目提供了约 140 万英镑的资助。

该项目将大量降低飞机结构部件的制造成本和自身质量(减少 10%~30%),直接降低整个航空业的燃油消耗量和二氧化碳排放量,有助于缓解航空业对环境造成的影响。

理查德·巴特勒博士将领导英国巴斯大学的研究团队。来自航空航天工程和先进复合材料创新和科学中心的保罗·韦弗教授将带领英国布里斯托尔大学的研究人员。布里斯托尔团队将主攻新型碳纤维材料的研发和制造,而巴斯大学团队将主要测试不同设计的机翼结构的抗损伤容限。两支科研团队都将采用先进的数学建模技术,用以优化和测试其设计程序。

巴特勒博士说:“这个项目将很有可能减少空中旅行对环境的影响。我们将不断扩大复合材料技术的应用领域,并十分坚信通过我们的项目可以实现帮助每架飞机在其寿命期限内节省数千吨燃油的目标。”

韦弗教授补充说:“这个令人振奋的计划将确保英国处于飞机结构技术最前沿的地位。”

而 GKN 公司加入此次合作项目,无疑成为空中客车的风险共担合作伙伴。GKN 公司是机翼主要部件的供应商,在飞行器部件制造业领域拥有密切而广泛的关系网络。

(复材在线)

减轻塑膜制品对环境的污染应从源头做起

日前,美国华盛顿发布的一项最新报告显示:美国当地的塑料薄膜以及塑胶袋制品的回收率有大幅度的上升,比 2010 年上涨了 14%。人们渐渐将塑料制品的回收再利用视作理所当然。不但观念发生了巨大的改变,如今,也有越来越多的美国人愿意将废弃的塑料薄膜及塑胶袋制品等带回家,并进行集中回收处理。

但有业内人士披露,虽然最新的数据显示美国塑胶袋回收率大幅提升。但调查数据中所显示的美国塑胶袋制品的回收量与实际的塑料制品总量相比依然是个很小的部分。

参考文献

- [1] 刘亚平,李晖. 玻璃纤维增强复合材料人工加速老化研究[J]. 工程塑料应用,2010,38(3): 62-64.
- [2] 李晖,张录平. 玻璃纤维增强复合材料寿命预测研究[J]. 工程塑料应用,2011,39(1): 68-73.
- [3] 谭晓倩,史鸣军. 高分子材料的老化性能研究[J]. 山西建筑,2006,32(1): 179-180.

也就意味着对于环境的保护,以及塑料制品的真正的可持续发展,依然任重道远。

这份调查报告虽然在数据上证明了美国人对于环保的重视程度在加大,付诸环保的行动在增加。但不能因此就认为,塑料袋以及塑料薄膜制品对于环境的破坏程度就此减少。报告中的数据只能证明回收率的上升,却忽略了塑料制品总量也在同比上涨。

笔者认为,只有从源头上解决塑料薄膜以及塑料袋对环境的污染才可以增强人们可持续发展的信心。对于不可降解的塑料袋制品进行回收集中,从而进行进一步的加工处理是一个方法,但是治标不治本。如果能够让原材料的污染性降至最低,甚至结合最新的生物技术,让其成为绿色无污染的产品才是整个塑料行业发展正确方向。(慧聪网)

国内环氧树脂前景广阔但发展存三大障碍

电子工业、汽车产业作为我国的支柱产业,与之配套的环氧树脂需求量十分巨大。船舶、海洋工业、集装箱工业也越来越需要环氧树脂。因此,环氧树脂发展前景十分广阔。

尚普咨询化工行业分析师指出,虽然国内环氧树脂前景广阔,但环氧树脂行业仍有三大壁垒:

(1) 环氧树脂产品尤其是电子级环氧树脂产品的下游客户对环氧树脂产品的纯度和性能稳定性、适用性要求较高。因此,各环氧树脂企业需要不断地提高自己的技术水平。而绝大多数的环氧树脂行业的领先厂商都拥有雄厚的研发力量,拥有经验丰富、创新能力突出的研发团队,并拥有世界先进的研发仪器和设备。技术和工艺水平成为行业新进入者,特别是准备生产高性能稳定性、高适用性等环氧树脂产品厂商的主要障碍。

(2) 虽然我国环氧树脂行业发展历经了 50 多年,但当前国内环氧树脂专业水平的技术、生产和销售等专业人才仍较为匮乏。因此人才匮乏是环氧树脂行业发展的一大障碍。

(3) 市场开发构成了新进入者重要的障碍之一。因为客户对高品质产品生产厂商的依赖度较高,下游客户对环氧树脂性能稳定性要求较高,而不同企业生产的环氧树脂其性能波动范围有所区别,客户如转换使用新的环氧树脂,需要对生产系统进行重新调试,从而引起较高的转换成本。

据尚普咨询发布的《2011-2016 年中国环氧树脂真空浇注系列市场分析及投资策略研究报告》显示:我国长江以南环氧树脂消费十分活跃,而长江以北消费比较迟钝。环氧树脂在长江以北特别是东北地区发展潜力巨大。(工程塑料网)