

紫外线对不饱和聚酯树脂 / 玻璃纤维层合板性能的影响

张琦 黄故

(天津工业大学纺织学院, 天津 300160)

摘要 对不饱和聚酯树脂 / 玻璃纤维层合板进行了室温下的人工加速老化试验。试验发现, 长期的紫外线照射对层合板的拉伸性能和弯曲性能都有一定的影响, 而且随照射时间的延长, 拉伸性能和弯曲性能都呈下降趋势。

关键词 紫外线 老化 拉伸性能 弯曲性能 统计分析

随着玻璃纤维 (GF) 增强复合材料应用的日益广泛, 其老化问题受到更多方面的关注。所谓老化^[1]是指材料在其合成、贮存及其加工和最终应用的各个阶段都可能发生变质, 即材料的性能变坏, 例如泛黄、制品表面龟裂、光泽丧失, 更为严重的是导致冲击强度、挠曲强度、拉伸强度和断裂伸长率等力学性能大幅度下降, 从而影响制品正常使用的现象。最常见的致老化因素是紫外线和热。

紫外线对树脂材料的老化作用是一个逐步深入的过程, 并沿着材料的厚度方向进行。紫外线之所以对树脂能够发挥老化作用, 是因为树脂中含有能够吸收紫外线的发色团 (指分子结构中吸收光的那些基团或键), 或聚合过程中残留的少量杂质。树脂材料吸收光子之后, 便会引发材料进行一系列的光物理和光化学反应, 光降解和光交联是光化学反应的主要表现形式。由于固体树脂具有结构上的不均一性, 亦即树脂中发色团的不均匀分布, 导致光化学反应在局部集中进行, 造成材料局部应力的涨落及其超分子结构、取向的变化等^[2], 从而进一步加剧材料的不均一性, 引起复合材料中纤维同树脂间结合能力的下降。

1 实验部分

1.1 原料

平纹 GF 布 (具体参数见表 1), 196[#] 不饱和聚酯树脂; 过氧化甲乙酮引发剂和环烷酸钴促进剂, 以上材料均为天津合成材料厂生产。

1.2 成型工艺

利用真空辅助成型工艺将 GF 布与不饱和聚酯树脂复合, GF 布采用的是 0°铺层方式, 层合板的具体参数见表 1。

1.3 仪器、设备

紫外线灯: SJD - 1 型, 北京海淀空后高温复合材料厂;

万能强力机: 3369 型, 美国 Instron 公司;

表 1 GF 布参数及层合板参数

材料	GF 布		层合板 (250 mm × 25 mm)		
	纱线密度 / 根 · (10 cm) ⁻¹	面密度 / g · m ⁻²	平均厚度 / mm	试样平均质量 / g	平均纤维体积分含量 / %
参数值	60	131.67	0.3731	3.43	32.53

扫描电镜 (SEM): Quanta - 2000 型, 捷克 FEI 公司。

1.4 老化方法

本试验是在室温条件下进行的人工加速老化试验, 针对树脂分子化学键键能和对不同波长紫外线吸收的特点, 本试验采用的是光能比较大的短波紫外线。

光源为紫外线灯, 老化时间为 20 ~ 200 h 等跨距的紫外线照射 (跨距为 30 h)。照射过程中, 灯管与试样始终保持 100 mm 距离, 照射完毕后, 将试样进行拉伸和弯曲性能测试。

1.5 性能测试

拉伸性能测试参考 ASTM D3039 - 95 和 GB 1447 - 1983, 试样尺寸为 250 mm × 25 mm, 室温、加载速度为 2 mm/min, 利用载荷传感器来采集载荷。

弯曲性能测试参考 GB 3356 - 1982 和 GB 1449 - 1983, 采用简支梁三点弯曲试验法, 常温条件下测试, 试样尺寸同拉伸试样。弯曲挠度值由试验直接获得, 试样的弯曲弹性模量由公式 (1) 计算。

$$E_t = l^3 \Delta P / 4bh^3 \cdot \Delta f \tag{1}$$

式中: E_t ——弯曲弹性模量;

l ——跨距;

ΔP ——载荷 - 挠度曲线上初始直线段的载荷增量;

b ——试样宽度;

h ——试样厚度;

Δf ——与载荷增量 ΔP 对应的跨距中点处的挠度增量。

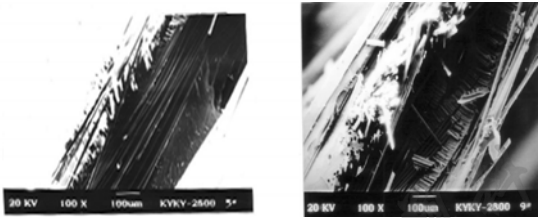
利用SEM观察拉伸试样的断裂面形态与试样老化表面形态。

2 结果与讨论

2.1 拉伸断裂分析

图1为紫外线照射前后试样拉伸断裂面的SEM照片。从图1可以看出,未照射试样断裂后,断面处可以清楚看到较多和较顺直紧密的经纱和纬纱;而紫外线照射200 h后的试样断裂面的经、纬纱残留较少,尤其是纬纱几乎全部被拔出,且能够看到纱线被拔出后留下的树脂凹槽,剩余经纱排列也较杂乱。

可见,紫外线长时间照射后的试样界面结合力较未照射试样差,这说明长期的紫外线照射确实会对层合板树脂与GF界面有一定的破坏作用。



a—未照射试样; b—紫外线照射200 h 试样

图1 紫外线照射前后试样拉伸断裂面的SEM照片

图2为紫外线照射200 h试样的拉伸位移-载荷曲线。该图为典型的材料脆性断裂拉伸曲线,从外力加载到试样断裂,试样完全处于弹性范围之内,未出现塑性变形。这主要由于紫外线并不能完全穿透层合板,因此并未造成层合板断裂形态的变化,仍属脆性断裂。这与W. B. Liao等^[3]得到的结论相同。

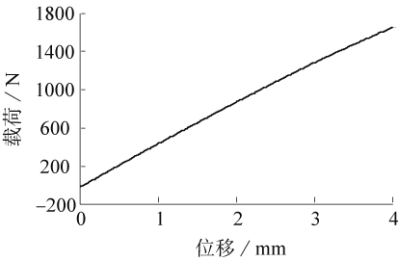


图2 紫外线照射200 h 试样的拉伸位移-载荷曲线

2.2 拉伸性能统计分析

笔者采用SPSS13.0软件进行材料性能的统计分析,进行统计分析主要为了更加清楚的比较紫外线照射前后试样拉伸性能是否发生显著性变化。方差分析实质上是关于测量值变异原因的数量分析,即通过各变异来源的均方与误差均方比值的大小,借助F分布作出统计推断,判断处理方法对各组均

数有无影响,最终结果可以从方差分析表中读出,比较直观的是相伴概率(Sig.),当它大于已设概率值时,则说明该处理方法对结果无影响,否则说明该方法对结果有影响。这里主要考虑GF体积含量和照射时间两个因素对试样拉伸性能的影响。

图3为GF体积含量对拉伸应力变化的影响。

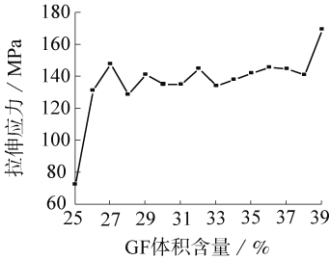


图3 GF 体积含量对拉伸应力变化的影响

由图3可知,GF 体积含量在28% ~38% 内时,试样的拉伸应力波动较小。表2为GF 体积含量(在28% ~38% 内时)对试样拉伸应力影响方差分析表,方差检验F=0.553,对应的Sig.为0.884,远大于显著性水平0.05。也就是说,GF 体积含量对拉伸应力的影响不大。

这说明在本试验中,GF 体积含量的小幅度波动对试样的拉伸性能并不产生影响。因此可以认为,测试中紫外线对试样拉伸性能的影响基本未受到GF 体积含量因素的干扰。

表2 体积含量对试样拉伸应力影响的方差分析表

项目	平方和	自由度	均方	F 值	Sig.
组间	4384.342	9	487.149	0.553	0.884
组内	48417.095	53	913.530		
总数	52801.438	62			

表3为紫外线照射时间对材料拉伸应力影响的方差分析表。从表3可以看到,紫外线照射时间对拉伸应力的方差检验F值为4.553,对应的Sig.为0.008,远小于显著性水平0.05。可见,紫外线对试样的拉伸性能确实有很大的影响。为了进一步证明不同的紫外线照射时间对试样拉伸应力的影响具有不同的显著程度,笔者进行了多重比较,LSD 多重比较主要是用来比较各处理方法的测量值均值间是否存在显著差异。

表4为照射时间的LSD 多重比较表。此表由SPSS13.0 LSD 多重比较表转化而来。从表4看出,小于80 h 的照射时间相对于大于110 h 的照射时间对试样拉伸应力的影响有较显著的差异,这说明,紫外线照射时间越长对试样拉伸性能的影响越大,拉伸应力下降趋势越明显。

表 3 紫外线照射时间对拉伸应力影响方差分析表					
项目	平方和	自由度	均方	F 值	Sig.
组间	19370.744	7	2767.249	4.553	0.008
组内	33430.693	55	607.831		
总数	52801.438	62			

表 4 照射时间 LSD 多重比较表								
照射时间/h	0	20	50	80	110	140	170	200
0		X	X	√	X	X	√	√
20	X		X	√	X	√	√	√
50	X	X		√	X	√	√	√
80	√	√	√		√	√	X	X
110	X	X	X	√		√	√	√
140	X	√	√	√	√		X	X
170	√	√	√	X	√	X		X
200	√	√	√	X	√	X	X	

注:X——不同处理组间的结果无显著差异;√——有显著差异。

2.3 弯曲性能分析

对于试样弯曲性能的分析,主要通过弯曲弹性模量来反映。

图4、图5分别为不同厚度下弯曲挠度和弯曲弹性模量均值分布图。由图4、图5可知,试样的弯曲挠度和弯曲弹性模量总体上都是随试样厚度增加而降低的。当试样厚度增加时,增量主要来自于树脂含量的增量,这说明对于厚度较小的层合板来说,小幅度的GF体积含量的变化就会影响到试样的弯曲性能。通过SPSS的相关性分析发现,厚度同弯曲弹性模量的相关系数为0.677,远大于弯曲挠度与弯曲弹性模量的相关系数0.345。这就说明厚度或者说GF体积含量对于试样弯曲性能的影响较大,且从两图比较可以看出,厚度在0.345~0.380mm之间的试样的弯曲挠度和弯曲弹性模量都比较稳定,因此,控制好试样的厚度有助于提高试样的弯曲性能。

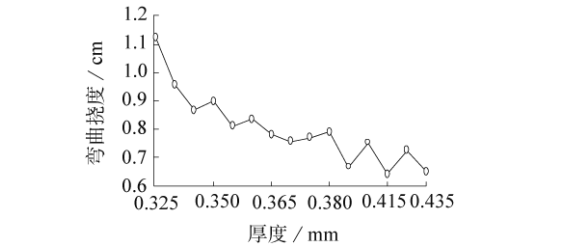


图 4 不同厚度下弯曲挠度均值分布图

不同的紫外线照射时间下,试样的弯曲弹性模量随照射时间的延长而下降,下降幅度十分显著,见图6。这是由于紫外线的老化作用首先发生在试样的表层树脂部分,老化作用沿着材料的厚度方向逐

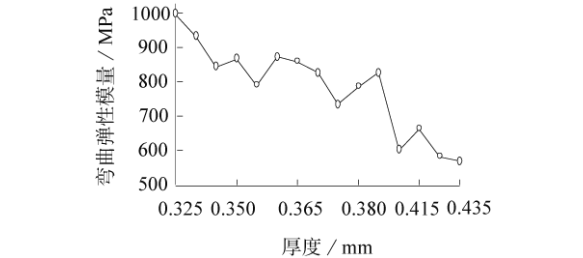


图 5 不同厚度下弯曲弹性模量均值分布图

步深入,因此随着照射时间的延长,树脂的老化造成树脂性能和界面性能下降。

从弯曲受力来看,复合材料在弯曲时的应力状态十分复杂,既有拉应力、压应力,还有剪应力和局部挤压应力^[4],且与纤维、基体及界面的性能、纤维及孔隙的相对含量等都有直接关系。因此一旦试样内部某个环节被破坏,就会在很大程度上影响整个材料的弯曲性能。

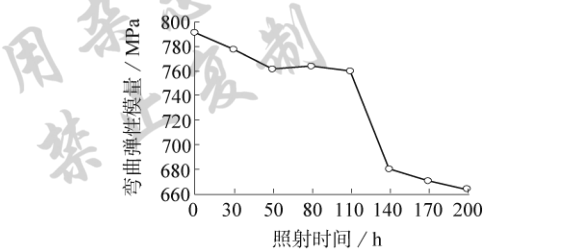


图 6 不同紫外线照射时间下的弯曲弹性模量均值图

3 结论

紫外线对不饱和聚酯树脂/GF层合板的拉伸性能和弯曲性能有十分显著的影响。随紫外线照射时间的延长,试样的力学性能呈下降趋势。

紫外线作为一个重要致老因素确实对纤维增强复合材料产生着不可忽视的影响,无论是树脂表面形态的变化,还是最终导致材料性能的下降,都会直接影响到实际应用过程中的安全性,因此,进行纤维增强复合材料光老化的相关研究,有利于获得更加安全稳定的纤维增强复合材料产品。

参考文献

[1] 周大纲, 谢鹤成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 96-98.

[2] 吴世康. 高分子光化学导论——基础和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 148-164.

[3] Liao W B, Tseng F P. The effect of long-term ultraviolet irradiation on polymer matrix composites[J]. Polymer Composites, 2004, 19: 440-445.

[4] Giori C, Yamauchi T. Effects of ultraviolet and electron radiations on graphite-reinforced polysulfone and epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 29: 237-249.

UV EFFECT ON THE PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED UP LAMINATED COMPOSITES

Zhang Qi, Huang Gu

(Textile College, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 360160, China)

ABSTRACT Accelerated aging test was done with glass fiber reinforced UP laminated composite. Results showed that long-term UV radiation could effect both the tensile property and the flexural property of the composite, and the properties exhibited decreasing trend with UV radiation time.

KEYWORDS ultraviolet radiation, aging, tensile property, flexural property, statistical analysis

塑料支撑家电业的发展

中国家用电器协会副会长刘福中日前表示,塑料已经成为中国家电行业的重要支撑,未来几年家电行业塑料需求增速仍将保持在20%以上。经过十几年发展,中国目前已经成为世界家用电器生产、消费和出口大国。今后几年,预计中国家用电器行业将进入稳定发展期,而新产品平均增速将达12%~15%。随着产品轻薄化和降低成本的需要,家用电器中塑料用量将进一步提升,应用范围也将进一步扩大。事实上,随着塑料原料技术进步及塑料加工技术提升,塑料在家电行业中的应用日益广泛。家用电器的塑料化已成为家电行业重要发展方向之一,而且塑料用量比例越来越大,目前已有全塑电熨斗、全塑吸尘器、全塑洗衣机等产品问世。刘福中同时指出,在未来发展中,家电行业将不断对塑料提出更高的质量要求。家电产品性能和功能的改善与提升,很大程度上依赖于塑料原料强度、韧性、耐久性、稳定性等性能的提升;欧盟WEEE和RoHS的实施及中国对废旧电器回收处理加强管理,家用电器中塑料零部件的环境安全问题已成为塑料工业的一个重要课题;随着消费者健康消费意识增强,清洁、抗菌家用电器日渐盛行,对塑料的抗菌性能正在提出更高的要求。刘福中还介绍说,随着中国家用电器进入报废高峰期,中国已经成为废弃家用电器大国,废弃家电中塑料的回收再利用成为家电行业和塑料行业面临的共同课题,资源的循环利用将成为行业新的经济增长点。而塑料制品具有可拆卸及可回收再利用特点,塑料零部件的分解和破碎相对比较容易实现,塑料分离得越精细,使用价值就越高。因此,塑料行业的技术进步将会推动废旧家电回收利用产业的发展。

(中国石化)

特种工程塑料期待进军民用市场

特种工程塑料性能优异,价格昂贵,最初主要用于军事和宇航、航空等工业。但近年来,随着微电子工业、生物医学工程以及能源工业的发展,极大地拓展了特种工程塑料的应用领域,使之正逐步向民用市场转移。与发达国家相比,我国虽然拥有强势技术,但在产业化方面却进展缓慢,装置规模小、产品精细化程度不高。因此,只有加快产业化进程,将先进技术转化为规模化生产,特种工程塑料方能快速进军民用市场。

特种工程塑料是指综合性能更高、长期使用温度在150℃以上的工程塑料。主要包括聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚

胺、聚芳酯、液晶聚合物、聚醚醚酮、含氟聚合物等。从技术层面来讲,我国与国外发达国家的差距不是很大。由于特种工程塑料诞生伊始就被国外列为战略物资对我国实施严格的封锁,因此为发展本国的国防军工和相关的民用高新技术,我国投入很大力量实施独立自主的研究开发,几乎每个特种工程塑料品种在国内都进行过研究。

我国几乎与世界同步开始聚酰亚胺的研制与开发,现在某些领域的研究与应用已达到世界先进水平。从上世纪70年代初,我国开始研究开发聚醚醚酮,在产品主要物性达到国际同等水平的前提下,全部技术、原材料和主要生产装备均立足国内,从而取得了低成本的经济效益。这使国产聚醚醚酮的售价在国内市场可达500元/kg,出口报价55美元/kg,具有打入国际市场的强大竞争力。整体来看,虽然国内技术与世界发达国家差距并不算大,但在由技术转化为规模生产方面则明显不足,与国外拉开了差距。聚苯硫醚是当今应用面最广、规模最大的品种,全球年生产能力约为8万t,产量约为5.5万t,产量与需求量基本平衡,且需求以每年20%~30%的速度递增。而我国目前聚苯硫醚的年生产能力却只有4000t左右,实际产量仅1500t。特种工程塑料以其优异的综合性能成为市场关注的热点,在各种高新技术领域获得大量应用的同时,在民用领域也正不断扩展空间。由于现在的电子电气产品正向着体积小、质量轻的趋势发展,特种工程塑料在电子电气行业的应用越来越广泛,特别是一些耐热的场合,目前,相当一部分聚砜都用于这一领域。全球聚砜的年产能约为3.5万t,总消费量3万t。我国聚砜的年产能大约为1500t,产量维持在1000t左右。但国内聚砜树脂的牌号很少,主要应用于医疗器械、食品加工机械、电子仪表、纺织等工业。在微电子封装中,高流动性、高耐热性聚苯硫醚树脂正在取代热固性环氧树脂用作封装材料。这些材料可耐焊接高温,而且其热塑性的本质使其可以进行再加工处理。此外,某些特种工程塑料加聚醚酮、聚醚醚酮、聚苯硫醚等具有优良的生物相容性、尺寸稳定性、耐化学药品性,易于加工、可经受反复消毒处理及耐水解,因此逐渐被应用到医疗器械的制作、药物缓释系统及人造骨骼等领域。特种工程塑料的应用正越来越接近人们的生活,在民用领域蕴藏着巨大的市场潜力。因此,我国特种工程塑料应加快走出‘阳春白雪’的现状,凝聚力量形成产业化,以期创造更大的财富。

(中化网)