

玻纤增强复合材料在厦门地区自然老化及寿命预测研究

安琪¹, 王登霞¹, 孙岩¹, 谢可勇¹, 李晖¹, 王新波¹, 段剑¹, 刘国栋²

(1.中国兵器工业集团第 53 研究所, 济南 250031; 2.中建八局第一建设有限公司, 济南 250014)

摘要: 目的 研究玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂的自然老化机理, 预估该复合材料在厦门地区的使用寿命。**方法** 研究玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂在厦门近海地区大气暴露、海水飞溅、海水全浸等 3 种方式下, 自然老化 3 a 的表面形貌变化和力学性能变化规律。通过扫描电子显微镜、红外光谱仪观察试样的微观结构, 解释老化机理。运用线性回归方程对该复合材料的使用寿命进行预测。**结果** 获得了该复合材料的拉伸强度和弯曲强度等力学性能在老化过程中的变化规律, 得到了大气暴露方式下试样的线性回归方程, 计算得到弯曲强度下降到 75% 时的使用寿命。**结论** 该复合材料在大气暴露方式下的自然老化程度最大, 在海水全浸方式下的自然老化程度最小。在老化过程中, 主要是复合材料表面的不饱和聚酯树脂老化、脱离。以弯曲强度下降到 75% 为失效指标, 计算得出复合材料的寿命为 93.3 个月。

关键词: 玻纤增强不饱和聚酯树脂; 自然老化; 老化机理; 弯曲强度; 寿命预测

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2023)03-0141-06

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2023.03.018

Natural Aging and Life Prediction of Glass Fiber Reinforced Composite Material in Xiamen

AN Qi¹, WANG Deng-xia¹, SUN Yan¹, XIE Ke-yong¹, LI Hui¹, WANG Xin-bo¹, DUAN Jian¹, LIU Guo-dong²

(1. Norinco Group 53rd Institute, Jinan 250031, China; 2. The First Company of China Construction Eighth Engineering Division Corp. Ltd., Jinan 250014, China)

ABSTRACT: The work aims to study the natural aging mechanism of the glass fiber reinforced unsaturated polyester resin, and predict the service life of the composite in Xiamen. The change rules of surface and mechanical properties of the glass fiber reinforced unsaturated polyester resin after natural aging for 3 years under 3 modes of atmospheric corrosion, seawater splashing and seawater immersion in Xiamen coastal area were studied. The microstructures of the samples under different aging modes were observed by scanning microscope and infrared spectrometer to explain the aging mechanism of composite material. The service life of the composite material was predicted by the liner regression equation method. The change rules of tensile strength

收稿日期: 2022-03-28; 修订日期: 2022-05-28

Received: 2022-03-28; Revised: 2022-05-28

基金项目: 国防科技工业技术基础科研项目 (JSHS2019209C001, JSHS2019207B001)

Fund: Defense Industrial Technology Development Program (JSHS2019209C001, JSHS2019207B001)

作者简介: 安琪 (1995—), 男, 硕士。

Biography: AN Qi (1995-), Male, Master.

引文格式: 安琪, 王登霞, 孙岩, 等. 玻纤增强复合材料在厦门地区自然老化及寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2023, 20(3): 141-146.

AN Qi, WANG Deng-xia, SUN Yan, et al. Natural Aging and Life Prediction of Glass Fiber Reinforced Composite Material in Xiamen[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(3): 141-146.

and bending strength of the composite material during aging were obtained. The liner regression equation of samples under atmospheric corrosion was determined and the service life when the bending strength dropped to the failure index of 75% was calculated. The natural aging degree of the composite material is the greatest under atmospheric corrosion, while the degree is minimal under seawater immersion. During the aging process, the unsaturated polyester resin of the surface is aged and separated. The life of the composite material when the bending strength drops to the failure index of 75% is 93.3 months.

KEY WORDS: glass fiber reinforced unsaturated polyester resin; natural aging; aging mechanism; bending strength; life prediction

玻纤增强树脂基复合材料具有高强拉伸性能、轻质、强绝缘性和耐化学性等优良特性^[1-3], 广泛应用于建筑、船舶制造、化工类产品和交通运输领域^[4-8]。实际应用中, 复合材料在自然环境中直接暴露^[9], 尤其在近海区域, 会受到空气潮湿、海水侵蚀等因素的影响, 使其产生褪色、失效等老化行为^[10]。研究其老化行为, 分析其失效机理, 对提高玻纤增强树脂基复合材料的使用寿命和耐老化能力具有重要意义。

厦门近海地区属于亚热带海洋性气候, 本文主要研究玻纤增强复合材料在近海大气暴露、海水飞溅、海水全浸等3种不同方式下的老化行为和机理。根据玻纤增强不饱和聚酯树脂复合材料在3种不同方式下的自然老化结果, 分析出拉伸强度、弯曲强度等力学性能随着老化时间的变化规律, 明确不同方式下的老化差异。结合扫描电子显微镜、红外光谱仪分析材料老化过程中的微观形貌和化学结构变化^[11-15], 解明其老化机理和力学变化规律。采用线性回归分析方法, 预测玻纤增强不饱和聚酯树脂在厦门近海区域的使用寿命^[16-18]。

1 试验

1.1 试样制备

本试验采用玻璃纤维/不饱和聚酯树脂复合材料制备试验样品, 玻璃纤维型号为EKB450, 不饱和聚酯树脂型号为197。复合材料制备方法: 将玻璃纤维与树脂粘合压制而成形, 树脂的质量分数为50%。根据国家试验标准, 制备相应的标准尺寸试样, 力学测试项目以及试验标准见表1。

表1 力学测试项目及试验标准

Tab.1 Mechanics test items and standards.

测试项目	试验标准	样品数量/根
拉伸强度	GB/T 1447—2005	5
弯曲强度	GB/T 1449—2005	5

表2 厦门试验站基本环境状况

Tab.2 Basic environmental conditions of Xiamen test station.

平均温度/℃	年均相对湿度/%	日照时间/h	平均盐度/(g·L ⁻¹)	溶解氧/(mol·L ⁻¹)	年降水量/mm	近海空气的pH
21	78	2 233.6	27	5.30	1 084.0	8.16

1.2 方法

大气暴露试验: 根据GB/T 9276—1996进行, 将试样朝南45°角暴露放置; 海水飞溅试验: 试样暴露在平均高潮位以上0.6~0.8 m; 海水全浸试验: 根据GB/T 2575—1989进行, 将试样浸泡在海水中。试验总时间为36个月, 取样周期分别为1、3、6、9、12、18、24、30、36个月, 共计9个周期。本次自然老化试验选择在能够代表典型亚热带海洋性气候的厦门试验站开展, 试验站的基本环境状况见表2。

采用万能材料试验机(RGT-10A型, 深圳瑞格尔仪器有限公司), 根据GB/T 1447—2005和GB/T 1449—2005测试试样的拉伸强度和弯曲强度等力学性能。采用扫描电子显微镜(GEMINI 300型, 德国ZEISS公司)拍摄试样的微观结构。采用傅里叶变换红外光谱仪(SPECTRUM-400M型, 美国PE公司)检测不同自然老化方式下试样的红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 自然老化后的外观形貌

玻纤增强不饱和聚酯树脂复合材料在不同方式的自然老化试验后, 外观形貌发生不同程度变化, 如图1所示。可以看出, 试样表面均有玻纤暴露出来, 暴露程度有着明显差异。在大气暴露方式下的试样, 玻纤暴露最为明显, 在海水全浸方式下, 试样玻纤暴露得最少。

2.2 力学性能变化规律

复合材料在大气暴露、海水飞溅、海水全浸等3种不同自然老化方式过程中, 各个周期的拉伸强度和弯曲强度的变化如图2和图3所示。可以看出, 玻纤增强不饱和聚酯树脂在大气暴露、海水飞溅和海水全浸试验过程中, 开始阶段拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量保持较高保留率。随着试验

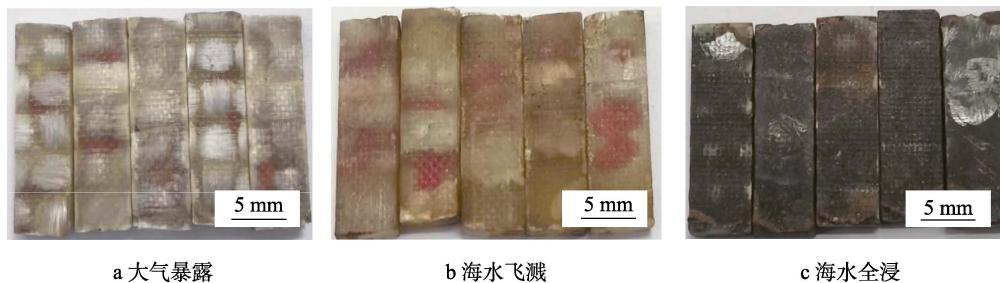


图 1 玻纤增强不饱和聚酯树脂自然老化后外观形貌

Fig.1 Appearance and morphology of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin after natural aging: a) atmospheric corrosion; b) seawater splashing; c) seawater immersion

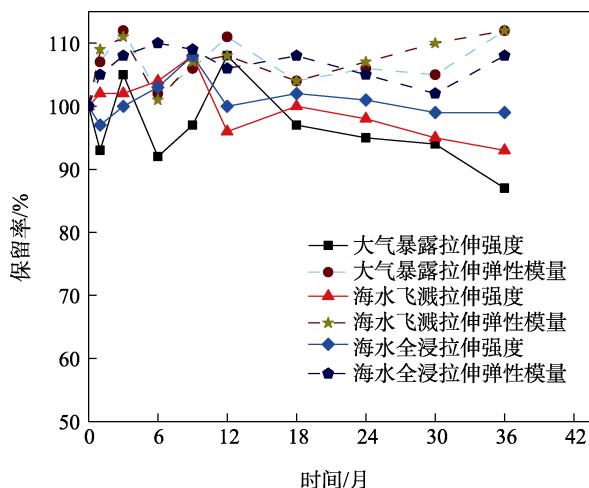


图 2 玻纤增强不饱和聚酯树脂在不同方式自然老化试验中拉伸强度和拉伸弹性模量的保留率

Fig.2 Retention rate of tensile strength and tensile modulus of elasticity of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin after natural aging test under different modes

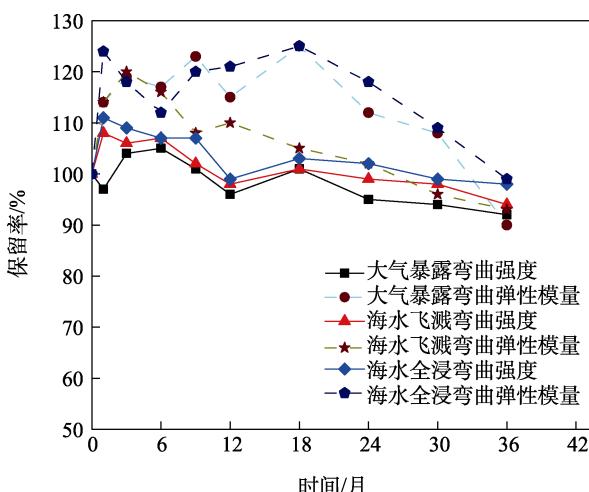


图 3 玻纤增强不饱和聚酯树脂在不同方式自然老化试验中弯曲强度和弯曲弹性模量的保留率

Fig.3 Retention rate of bending strength and bending modulus of elasticity of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin after natural aging test under different modes

的继续进行, 在第 18 个月时, 拉伸强度和弯曲强度的保留率开始呈现下降趋势。大气暴露试验中, 试样的拉伸强度和弯曲强度的下降程度大于海水飞溅和海水全浸试验中的试样。相比较于大气暴露和海水飞

溅 2 种方式, 海水全浸试验中, 试样拉伸强度和弯曲强度保留率的下降程度很小。由此可知, 玻纤增强不饱和聚酯树脂经历不同方式下的老化试验后, 拉深强度、弯曲强度保留率下降程度的大小关系为: 大气暴露试样 > 海水飞溅试样 > 海水全浸试样。试验中前期, 3 种不同自然老化方式下, 试样均存在拉伸强度和弯曲强度高于原始状态的现象。主要原因是, 样品中的树脂随着时间推移得到更完全的固化, 力学性能得到提高。

2.3 老化机理分析

2.3.1 微观性能变化规律

使用扫描电子显微镜拍摄的玻纤增强不饱和聚酯树脂在不同方式下自然老化 3 a 后的微观形貌如图 4 所示。大气暴露样品的微观组织如图 4a 所示, 纤维表面附着大量树脂, 部分纤维裸露; 海水飞溅样品的微观组织如图 4b 所示, 与大气暴露试验后的试样相比, 纤维表面同样附着大量树脂, 纤维裸露程度明显减小; 海水全浸样品的微观组织如图 4c 所示, 纤维表面包裏树脂的含量明显高于大气暴露试验样品, 并未发现纤维裸露。由此可知, 玻纤增强不饱和聚酯树脂复合材料自然老化过程是样品表面树脂的粉化、脱离^[19], 而玻璃纤维基本未损伤, 推测玻纤在复合材料中起到一定的抗老化作用^[20]。海水全浸试验试样的老化程度远低于大气暴露试验试样。

2.3.2 化学结构变化

型号为 197 的不饱和聚酯树脂在不同方式下自然老化 3 a 后和在大气暴露方式下老化不同时间段的红外光谱图如图 5 所示。图 5 中, 3257 cm^{-1} 左右为羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动吸收峰, 2921 、 2852 cm^{-1} 处分别为次甲基 ($\text{C}-\text{H}$) 的不对称和对称伸缩振动, 1724 cm^{-1} 处为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[21], 1228 cm^{-1} 处为醇 $-\text{OH}$ 的变形振动。从图 5 中可以看出, 与原始材料图谱对比, 海水全浸试验后, 不饱和聚酯树脂谱图的各个特征峰强度略有下降, 但没有特征峰消失。大气暴露试验后, 不饱和聚酯树脂谱图在 3500 ~ 2500 cm^{-1} 内的特征峰基本消失, 同时其他特

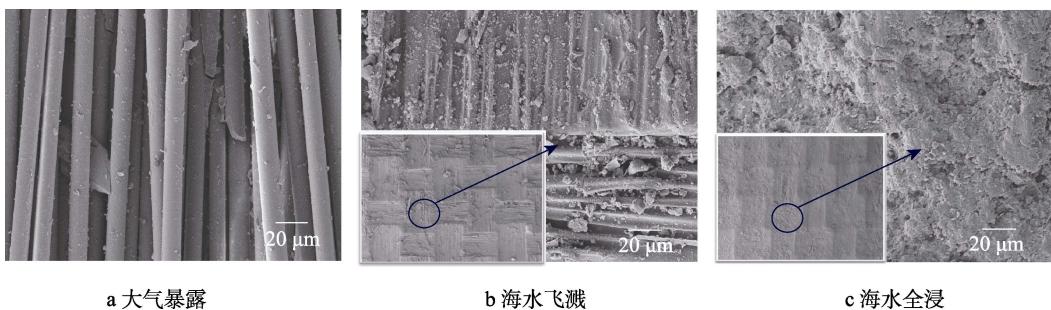


图4 玻纤增强不饱和聚酯树脂自然老化3年后试样微观形貌:

Fig.4 Microstructure of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin after natural aging for 3 years: a) atmospheric corrosion; b) seawater splashing; c) seawater immersion

征峰强度显著减弱。从图6中可以看出,随着老化时间的增加,图谱中各个特征峰强度逐渐减弱,当老化时间达到3 a时,3 500~2 500 cm⁻¹内的特征峰消失。说明在老化过程中,复合材料表面的不饱和聚酯树脂产生损耗,化学结构发生改变^[22-23]。

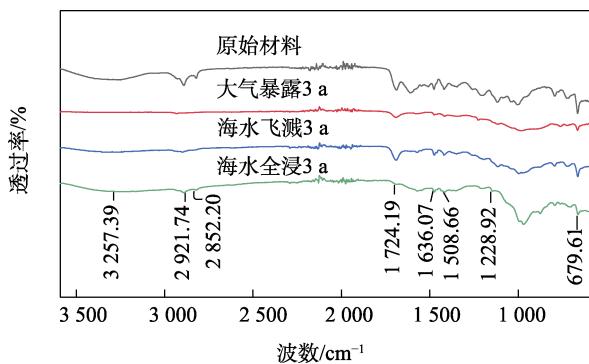


图5 197不饱和聚酯树脂在不同方式下老化3 a后的红外光谱图

Fig.5 Infra-red spectrogram of 197 unsaturated polyester resin after aging for 3 years under different modes

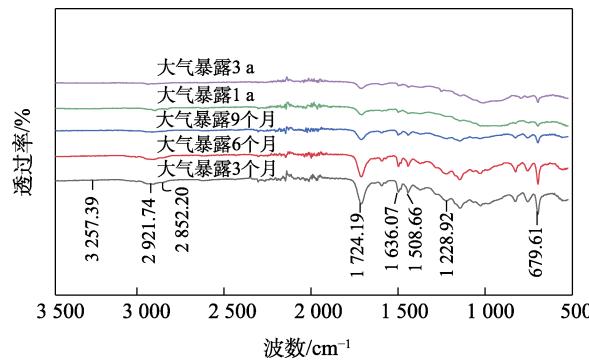


图6 197不饱和聚酯树脂在大气暴露方式下老化过程中不同时间段的红外光谱图

Fig.6 Infra-red spectrogram of 197 unsaturated polyester resin after aging for different time period in atmospheric corrosion

2.4 寿命预测

本文采用线性回归法对玻纤增强不饱和聚酯树脂在厦门近海地区的使用寿命进行预测。大气暴露试

验在预测材料使用寿命的方法中最为有效^[19],因此本次寿命预测选择大气暴露试验中的数据。分析试验中力学性能变化规律,根据式(1)计算可得弯曲强度保留率与老化时间的线性相关系数 $|r|=|-0.78|$ 。当线性相关系数在[0.75,1]时,表示两者之间存在显著的线性相关性,符合应用线性回归方程的条件。设线性回归直线方程为 $y=a+bx$,寿命预测相关数据计算结果见表3。

$$r(x, y) = \frac{\text{Cov}(x_i y_i)}{\sqrt{\text{Var}(x) \text{Var}(y)}} \quad (1)$$

式中:Cov(x,y)为x与y的协方差;Var(x)为x的方差;Var(y)为y的方差。

表3 寿命预测相关数据计算结果

Tab.3 Calculation result of the data related to life prediction

i	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0	100	0	10 000	0
2	3	104	9	10 816	312
3	6	105	36	11 025	630
4	9	101	81	10 201	909
5	12	96	144	9 216	1 152
6	18	101	324	10 201	1 818
7	24	95	576	9 025	2 280
8	30	94	900	8 836	2 820
9	36	92	1 296	8 464	3 312
Σ	138	888	3 366	87 784	13 233

根据表3数据计算可得: $\bar{x}=15.3$, $\bar{y}=98.7$,

$$s_{xx}=\sum_{i=1}^n(x_i^2-n\bar{x}_i^2)=1 250, s_{yy}=\sum_{i=1}^n(y_i^2-n\bar{y}_i^2)=108,$$

$$s_{xy}=\sum_{i=1}^n(x_i y_i - n\bar{x}_i \bar{y}_i)= -358。通过计算可得:$$

$$b=\frac{s_{xy}}{s_{xx}}=-0.3, a=\bar{y}-\bar{x}b \approx 103。因此,玻纤增强197$$

不饱和聚酯树脂在厦门近海区域大气暴露的回归直线方程为: $y=103-0.3x$ 。由此可知,以弯曲强度下降

到 75%作为材料失效指标, 所需时间为 93.3 个月。

3 结论

1) 在厦门近海区域 3 种不同自然老化方式下, 玻纤增强不饱和聚酯树脂自然老化程度的大小关系为大气暴露>海水飞溅>海水全浸。力学性能在试验前期保持较高保留率, 随着试验的进行呈现下降趋势, 在不同条件下的老化试验后的下降程度为大气暴露>海水飞溅>海水全浸。

2) 玻纤增强不饱和聚酯树脂在老化过程中主要是材料表面的 197 不饱和聚酯树脂老化、粉化、脱离, 而玻璃纤维在自然老化过程中基本不受损坏, 并且起到一定的抗老化作用。

3) 采用线性回归法预测玻纤增强不饱和聚酯树脂复合材料在厦门近海地区的使用寿命, 以弯曲强度保留率下降到 75%时为失效指标, 在大气暴露环境中的失效时间为 93.3 个月。

参考文献:

- [1] 张颖军, 朱锡, 梅志远, 等. 海洋环境玻璃纤维增强复合材料自然老化试验[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 14-17.
ZHANG Ying-jun, ZHU Xi, MEI Zhi-yuan, et al. Experimental Study on Natural Aging of Glass Fiber Reinforced Plastic Composites under Marine Environment[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 39(3): 14-17.
- [2] ZHANG Lei, BAI Yu, QI Yu-jun, et al. Post-Fire Mechanical Performance of Modular GFRP Multicellular Slabs with Prefabricated Fire Resistant Panels[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 143: 55-67.
- [3] 谢可勇, 李晖, 孙岩, 等. 湿热老化对纤维增强树脂基复合材料性能的影响及其机理[J]. 机械工程材料, 2014, 38(8): 1-5.
XIE Ke-yong, LI Hui, SUN Yan, et al. Effect of Hydrothermal Aging on Behaviors of Fiber Reinforced Resin Composites and Its Mechanism[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(8): 1-5.
- [4] GRAMMATIKOS S A, BALL R J, EVERNDEN M, et al. Impedance Spectroscopy as a Tool for Moisture Uptake Monitoring in Construction Composites during Service[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 105: 108-117.
- [5] 王玉民, 郭振宇, 宁培森, 等. 以不饱和聚酯树脂为基的玻璃钢复合材料防老化研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2011, 40(2): 47-52.
WANG Yu-min, GUO Zhen-yu, NING Pei-sen, et al. Development on Anti-Ageing of Unsaturated Polyester Glass Fiber Reinforced Plastic(GFRP) Composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011, 40(2): 47-52.
- [6] SOUSA J M, GARRIDO M, CORREIA J R, et al. Hydrothermal Ageing of Pultruded GFRP Profiles: Comparative Study of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resin Matrices[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 140: 106193.
- [7] 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 Deng-xia, LIU Ya-ping, et al. Correlation of Accelerated Aging and Natural Aging of Glass Fiber Reinforced Bromide Epoxy Vinyl Ester Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 916-924.
- [8] LAU D, QIU Qi-wen, ZHOU Ao, et al. Long Term Performance and Fire Safety Aspect of FRP Composites Used in Building Structures[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 573-585.
- [9] 李倩倩, 李晖, 郑会保, 等. 丙烯酸聚氨酯涂层万宁近海地区自然老化历程与机理[J]. 涂料工业, 2016, 46(3): 12-18.
LI Qian-qian, LI Hui, ZHENG Hui-bao, et al. Natural Aging Process and Mechanism of Acrylic Polyurethane Coating in Wanning Coastal Area[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(3): 12-18.
- [10] 王国建, 孙耀宁, 王晓宁, 等. 温湿环境下紫外照射对玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂基复合材料的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 41(7): 34-38.
WANG Guo-jian, SUN Yao-ning, WANG Xiao-ning, et al. Effect of UV Irradiation on Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Resin Composite under Warm-Wet Environment[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(7): 34-38.
- [11] MIAH M S, YU Jian-yong, YANG Yu-qi, et al. Durability and Notch Sensitivity Analysis of Environmental Ageing Induced Glass Fibre Mat and Kenaf Fibre Mat-Reinforced Composites[J]. Journal of Industrial Textiles, 2021, 51(1): 24-47.
- [12] HOSSAIN M, ELAHI A H M F, AFRIN S, et al. Thermal Aging of Unsaturated Polyester Composite Reinforced with E-Glass Nonwoven Mat[J]. Autex Research Journal, 2017, 17(4): 313-318.
- [13] LAOUBI K, BELLOUL N, BENYAHIA A A, et al. Effects of Ageing in Marine Environment on Glass Fibre/Unsaturated Polyester Composite[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 146: 51-63.
- [14] 王登霞, 李晖, 刘亚平, 等. 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯复合材料的加速光老化研究[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(1): 35-40.
WANG Deng-xia, LI Hui, LIU Ya-ping, et al. Accelerated Light Aging of Glass Fiber /Brominated Epoxy Vinyl Ester Composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(1): 35-40.
- [15] 王登霞, 孙岩, 谢可勇, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料模拟海洋环境长期老化及失效行为[J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 1353-1362.
WANG Deng-xia, SUN Yan, XIE Ke-yong, et al. Long Term Aging and Failure Behaviors of Carbon Fiber Rein-

- forced Polymer Composites in Simulated Marine Environments[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1353-1362.
- [16] ZHANG Wen-jiao, ZHOU Zhen-gong, ZHANG Bo-ming, et al. A Phenomenological Fatigue Life Prediction Model of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2015, 66: 77-81.
- [17] 毛南平, 陈中伟, 卞荣, 等. 纤维增强树脂基复合材料芯模拟湿热老化性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 114-119.
MAO Nan-ping, CHEN Zhong-wei, BIAN Rong, et al. Properties of Fiber Reinforced Resin Matrix Composite Cores Simulating Wet and Hot Aging[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1): 114-119.
- [18] 刘亚平, 王荣华, 王登霞, 等. 芳纶纤维增强复合材料在七地区库内暴露的寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 176-179.
LIU Ya-ping, WANG Rong-hua, WANG Deng-xia, et al. Prediction of Storage Life of Aramid Fiber Resin Composites Exposed in Storerooms of Seven Areas[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(4): 176-179.
- [19] SHAO Jian-wei, WANG Jun-hua, LONG Meng-jiao, et al. 5000 h Multi-Factor Accelerated Aging Test of FRP Made Transmission Tower: Characterization, Thermal Decomposition and Reaction Kinetics Study[J]. *Polymers*, 2017, 9(5): 170-189.
- [20] 刘亚平, 王荣华, 王登霞, 等. 玻纤增强乙烯基酯树脂在漠河地区的自然老化研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(4): 86-89.
LIU Ya-ping, WANG Rong-hua, WANG Deng-xia, et al. Study on Natural Aging of Glass Fiber Reinforced Vinyl Resin in Mohe County Area[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(4): 86-89.
- [21] KANERVA M, SARLIN E, HOIKKANEN M, et al. Interface Modification of Glass Fibre-Polyester Composite-Composite Joints Using Peel Plies[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015, 59: 40-52.
- [22] 雷文, 袁正扬, 任超, 等. 不饱和聚酯树脂/大麻纤维复合材料紫外老化性能的研究(英文)[J]. 玻璃钢/复合材料, 2008(5): 18-22.
LEI Wen, YUAN Zheng-yang, REN Chao, et al. Uv Ageing of Unsaturated Polyester Resin/Hemp Fiber Composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2008(5): 18-22.
- [23] STARK N M, MATUANA L M. Characterization of Weathered Wood-Plastic Composite Surfaces Using FTIR Spectroscopy, Contact Angle, and XPS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(10): 1883-1890.

责任编辑: 刘世忠