

文章编号:1671-6833(2010)04-0101-04

## 紫外线对玻璃纤维增强复合材料的老化研究

张琦, 黄故

(天津工业大学 纺织学院, 天津 300160)

**摘要:** 为了研究玻璃纤维增强复合材料的紫外线老化行为,进行了紫外线加速老化试验。采用扫描电镜(SEM)、差式扫描量热仪和力学测试方法,分析了玻璃纤维增强复合材料老化前后的表面形态与力学性能变化。研究表明,随着紫外线辐射时间的延长,试样的拉伸强度和冲击载荷峰值总体上呈先上升后下降趋势,但冲击性能对紫外线的敏感程度要远低于拉伸性能。短期紫外线辐射会引起试样的后固化,造成 $T_g$ 及力学性能的上升;而长时间的光老化降解作用会导致大分子链断裂,造成 $T_g$ 和力学性能的下降。

**关键词:** 紫外线;老化;力学性能;玻璃化温度

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

### 0 引言

复合材料构件在使用过程中不可避免地会受到紫外线、热和湿气等环境因素的影响,这种影响一般会导致材料外观及力学性能的恶化,常将这种恶化现象称为老化。然而,在过去的研究中,对紫外线老化方面的研究并不多,也不够全面、系统。随着大气条件的不断变差,为了获得更加安全可靠的复合材料构件,人们越来越关注紫外线辐射对复合材料性能的影响,因此笔者进行了紫外线辐射对玻璃纤维增强复合材料性能影响的试验研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 试验材料及成型工艺

材料平纹玻璃纤维布;196 s 不饱和聚酯树脂;过氧化甲乙酮引发剂和环烷酸钴促进剂,以上材料均由天津合成材料厂生产。采用真空辅助成型工艺进行原材料的复合成型。

#### 1.2 老化试验方法

光辐射强度是影响紫外光老化速度的主要因素<sup>[1]</sup>,根据 GB/T 16422—1997 实验室光源曝露试验方法,老化试验以紫外线灯(北京海淀空后高温复合材料厂生产)为辐射光源,波长为 310 ~

400 nm,紫外线辐照度为  $0.6 \text{ W/m}^2$ 。

试样在室温条件下进行从 20 h 到 200 h 等跨距的单面紫外线照射(跨距为 30 h),每组试样为 8 个。照射过程中,光源与试样间保持  $100 \text{ mm}^{[2]}$  的照射距离。

#### 1.3 拉伸测试

玻璃钢试样的拉伸测试使用的是美国 INSTRON3369 型万能强力仪,拉伸过程中的加载速度为  $2 \text{ mm/min}$ 。综合 ASTM - D 3039 - 1995 和 GB 1447 - 1983 标准,拉伸试样的尺寸为  $25 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 。

玻璃纤维使用的是南通宏大试验仪器公司生产的 HD026N 型电子织物强力仪,拉伸速度为  $100 \text{ mm/s}$ ,每组试样为 20 个。

#### 1.4 冲击测试

美国 INSTRON 公司生产的 Dynatup92 型材料冲击仪,根据 ASTM - D3763 标准,试样尺寸为  $95 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$ 。

#### 1.5 动态力学性能测试

美国 PERKIN - ELMER DSC7 型差式扫描量热仪,升温速度为  $20.0 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

#### 1.6 SEM 测试

捷克 FEI 公司生产的 Quanta - 2000 型扫描电子显微镜,用以观察拉伸试样的拉伸断裂面形态。

收稿日期:2010-02-07;修订日期:2010-04-09

基金项目:浙江理工大学教育部重点实验室资助项目(2005003)

作者简介:张琦(1979-),女,辽宁沈阳人,天津工业大学博士研究生,研究方向为玻璃钢材料紫外线老化研究,

E-mail:ku-gi@163.com.

2 结果分析

2.1 拉伸性能

复合材料受拉伸应力时,玻璃纤维增强体是纵向拉伸载荷的主要承担者,而界面能够通过界面剪切有效地传递外力,因此这二者的破坏是构成试样拉伸失效的主要原因.经紫外线照射后,试样拉伸性能变化较明显,图 1 为不同紫外线照射时间下的拉伸强度变化趋势,图中试样拉伸强度随紫外线照射时间的延长呈先上升后下降的趋势,50 h 处得到最大拉伸强度值 161.3 MPa,比未处理时上升了 10.25%;200 h 处降至最低为 111.4 MPa,其中,110 h 处的数据异常主要由于测试误差造成的.

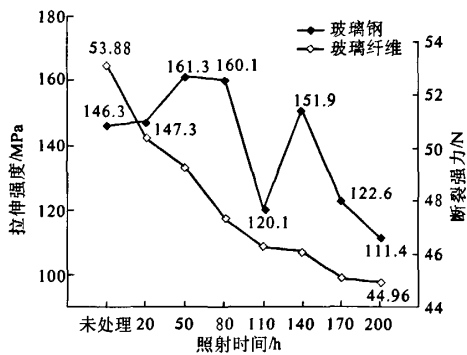


图 1 不同紫外线照射时间下试样拉伸强度变化趋势  
Fig.1 Trends of tensile strength under different UV irradiative time

玻璃钢试样拉伸强度这一变化特点主要由于在照射初期,试样发生后固化,提高了试样界面层性能及拉伸性能;而随着照射时间的增加,光化学反应的降解作用逐渐显现出来,成为导致材料性能恶化的主要破坏原因.玻璃钢试样拉伸性能的老化主要由界面性能下降引起的.

由图 1 可见,玻璃纤维在经过紫外线照射后,其断裂强力迅速下降,200 h 处的下降率为 16.56%,变化趋势与玻璃钢试样截然不同,这可以说明,紫外线的穿透能力较差,并未直接造成玻璃纤维增强体的老化.

2.2 冲击性能

在冲击过程中,从能量吸收角度来看,试样分层和纤维破坏吸收掉了大部分冲击能量,而树脂基体在其中的作用不是很大.但有研究表明<sup>[3]</sup>,复合材料层合板在冲击后,其损伤面积的大小和压缩强度高与基体韧性有一定的关系,韧性的

提高有利于这些性能的改善.图 2 为试样冲击载荷峰值的变化趋势.由图可知,试样冲击性能与拉伸性能的变化趋势基本相同,尽管 200 h 处载荷峰值出现轻微上升,但总体发展趋势仍为先上升后下降,但是冲击载荷峰值的变化幅度要远远小于拉伸强度,其极差仅为 0.032 kN,具体见表 1 冲击载荷峰值波动表.

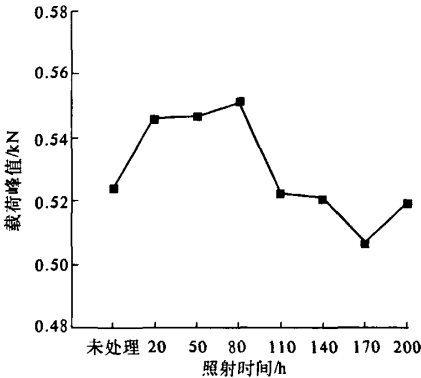


图 2 不同紫外线照射时间下冲击载荷峰值变化趋势  
Fig.2 Trends of impacting max load under different UV irradiative time

表 1 冲击载荷峰值波动表				
Tab.1 Fluctuation of impacting max load				
照射时间/h	未处理	80	170	200
载荷峰值/kN	0.524	0.551	0.507	0.519
性能保持率/%	—	105.15	96.76	99.05

短期紫外线辐射引起了试样的后固化,这仍是试样冲击性能出现轻微上升的主要原因,但是后固化对冲击性能的改善远不及对拉伸性能明显.而紫外线辐射的老化作用最终使冲击性能下降,这可以从试样的玻璃化温度  $T_g$  上观察到.

2.3 动态力学性能

动态力学分析是研究高分子结构变化-分子运动-材料性能的一种有效手段.采用动态力学分析技术,从试样玻璃化温度  $T_g$  可迅速跟踪材料在老化过程中刚度等性能的变化<sup>[4]</sup>,而且可同时分析引起性能变化的材料结构和材料内部分子运动方面的原因.图 3 为未处理试样、50 h 紫外线处理试样和 200 h 紫外线处理试样的  $T_g$  变化曲线.

由图 3 可知,试样玻璃化温度的变化形式与拉伸强度和冲击性能基本相同.短期紫外线辐射对试样固化程度的影响如图 4 所示,曲线 A 在 135.8℃处出现明显的由于固化不完全导致的波谷,而在曲线 B 中并未发现,这说明 50 h 的紫外线辐射使试样深入固化,试样的后固化改善了其

界面性能以及力学性能,同时提高了试样的  $T_g$ 。然而,当老化时间较长时,紫外线的光老化降解作用逐渐显现出来,其主要表现为大分子链断裂及交联网密度下降,因此出现试样玻璃化温度降低<sup>[4-6]</sup>及力学性能下降。

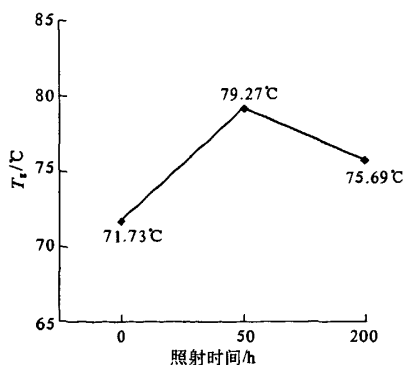


图3 不同紫外线照射时间下玻璃化温度变化趋势

Fig.3 Trends of glass transition temperature  $T_g$  under different UV irradiative time

## 2.4 SEM 分析

图5为试样拉伸断裂面的SEM图。试样表面

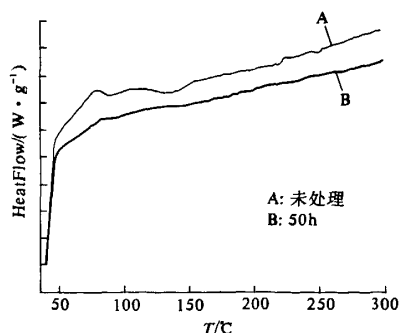


图4 DSC 测试曲线

Fig.4 Curves of DSC

树脂层在经过紫外线辐射后,出现大量的微小裂纹,随着照射时间延长,被试样吸收的紫外线光能主要用于材料内裂纹的积聚与扩展。垂直于试样表面的裂纹,如果能量集中在尖端上,很可能造成纤维被穿透;而当裂纹沿界面方向扩展,就会导致界面脱胶(界面粘结被破坏)。因此,这里主要通过拉伸断裂后,试样断裂面纤维与树脂的结合状况来评价紫外线对试样界面结合

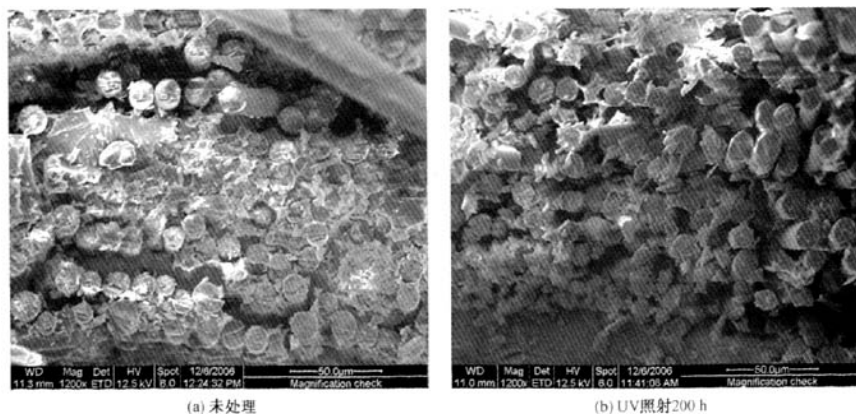


图5 紫外线照射前后试样拉伸断裂面SEM图

Fig.5 SEM photograph of tension fracture before and after UV radiation

状况的影响。

整体来看,未处理试样断裂后,断面处可以清楚看到较多和较顺直紧密的经纱和纬纱;而UV照射200h后的试样断裂处的经纬纱残留较少,尤其是纬纱几乎全部被拔出。图5(a),(b)相比较而言,拉伸断裂后图5(a)中纤维与树脂呈团状,结合紧密且少有空隙;而图5(b)中纤维与树脂的结合状态松散,空隙大,出现大面积脱胶。由此可见,紫外线长时间照射后的试样界面结合情

况较未处理试样差,这说明长期的紫外线照射确实会对层合板界面产生较大的破坏作用。

## 3 结论

通过以上分析可以看出,紫外线辐射对玻璃钢材料产生着不可低估的老化作用。随着紫外线照射时间的延长,玻璃钢材料的力学性能呈先上升后下降的变化趋势,此种变化方式与试样  $T_g$  基本相同。由此可以证明,短期紫外线辐射会引起试

样的后固化,后固化造成了 $T_g$ 的上升以及试样力学性能的提高;而长期紫外线辐射引发的光化学反应会造成试样大分子链断裂,从而导致 $T_g$ 下降和试样力学性能恶化.因此,玻璃钢构件在实际使用过程中,要充分考虑到紫外线辐射的老化问题.

#### 参考文献:

- [1] 栗培龙,张争奇,王秉纲.沥青紫外线老化特性及机理探讨[J].郑州大学学报:工学版,2008,12:96-100.
- [2] HUANG G. Ultraviolet treatment on high performance filaments[J]. Materials & Design, 2005, 26(1): 47-51.
- [3] 宁荣昌.复合材料冲击损伤问题的研究现状[J].玻璃钢/复合材料,1992,6:34-40;
- [4] 王晓洁,梁国正,张伟,等.湿热老化对高性能复合材料性能的影响[J].固体火箭技术,2006,29(4): 301-304.
- [5] STRUIK. Physical aging in amorphous polymers and other materials[M]. Elsevier Amsterdam, 1978: 34-42.
- [6] 吴鑫森.聚合物固体力学性质[M].北京:北京航空航天大学,1988:99-102.

## Research on the Effect of UV Radiation on Glass Fiber Reinforced Composites

ZHANG Qi, HUANG Gu

(School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

**Abstract:** To evaluate the aging behavior of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, an artificial accelerated aging test was carried out with the UV lamp. Scanning Electronic Microscope (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and mechanical testing methods were used to analyze the structure and mechanical properties. The results indicated that the tensile strength and impacting max load increased slightly, and then decreased sharply. Tensile property was easier to be effected than impact property by UV radiation. So the conclusion was drawn that short-term UV radiation could promote post cure, and post-cure might increase  $T_g$  and the mechanical properties; but long-term UV radiation would lead to the broken of macromolecule chain and as a result,  $T_g$  and tensile strength would decrease.

**Key words:** UV radiation; aging; mechanical property; glass transition temperature ( $T_g$ )