

# GFRC 加速老化与自然老化的相关性

王登霞, 李 晖, 刘亚平, 孙 岩

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要:** 选取我国典型气候条件下的漠河、西双版纳、厦门和济南四个试验站, 进行玻璃纤维增强溴化环氧树脂基复合材料 (GFRC) 三年的自然环境老化试验, 同时在试验室环境下进行了 GFRC 的湿热老化、热空气老化、光老化和常温浸水、高温浸水人工加速老化试验。测试老化后 GFRC 的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度等机械性能, 分别对 GFRC 在两种环境下的老化规律进行研究。首次利用灰色理论中的灰色关联分析法计算了自然环境老化和人工加速老化试验的相关性。结果表明, 灰色关联分析法能够成功的得到不同老化方法之间得关联度, 以压缩强度为性能指标时, 实验室加速光老化试验与自然环境老化试验的相关性最大, 关联度达到了 0.7 左右。最后以压缩强度为性能指标, 计算得到了光老化对四地自然老化的加速因子 (AF)。

**关键词:** 溴化环氧树脂基; 自然老化; 加速老化; 相关性; 加速因子

**中图分类号:** TQ322.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1004-7204 (2013) S1-0019-04

## Correlation of Natural Aging and Accelerated Aging for Glass Fiber Reinforced Brominated Epoxy Resin Composites

WANG Deng-xia, LI Hui, LIU Ya-ping, SUN Yan

(NORINCO GROUP institute of 53, Jinan 250031)

**Abstract:** Natural aging experiment of glass fiber reinforced brominated epoxy resin composites (GFRBERC) was investigated in Mohe, Xishuangbanna, Xiamen, and Jinan stations of Chinese typical climate regions. Its accelerated aging experiments including light, damp heat, thermal, and hydrothermal aging were studied in laboratory at the same time. Its mechanical properties including tensile strength, flexural strength, and compressive strength were tested and studied. Based on the grey relational analysis, the correlation between the natural aging and various accelerated aging was quantitative calculated and analyzed. The results showed that the laboratory accelerated light aging has the best correlation with natural aging, of which relational grade reaches to 0.7. Accelerated factor (AF) of natural aging relative to accelerated light are obtained by taking compressive strength of GFRBERC as the property indicator.

**Key words:** brominated epoxy resin; natural aging; accelerated aging; correlation; accelerated factor

溴化环氧树脂基树脂具有优良的力学性能、优异的耐腐蚀性能和阻燃性能, 并且加工工艺性良好, 以其为基体树脂的复合材料可大量用于装甲车辆内衬材料、FRP 管道、气体混合装置或易燃液体的处理设备、建材板材、防腐树脂地坪及船舶用材等<sup>[1-4]</sup>。它们易受环境因素, 尤其是在户外环境中的太阳辐照、温度、湿度等因素的影响产生老化, 造成使用性能下降, 影响其正常使用, 因此迫切需要对 GFRC 的环境适应性性能作较快的

评价, 甚至预估储存、使用寿命<sup>[5-7]</sup>。

环境试验分为自然老化试验和实验室人工老化试验。自然老化试验能真实反映各种环境因素对材料或产品的影响, 获得的数据与规律准确可靠, 接近实际使用情况, 但是它的试验周期较长, 气候条件会存在不稳定的情况<sup>[8-10]</sup>; 实验室人工老化试验可以在较短的时间内获得试验结果, 且试验条件可以严格控制, 试验的重现性较好。它仅模拟并强化了对材料影响的主要环境因素,

不可能完全模拟自然环境因素<sup>[11-12]</sup>。实验室加速条件与使用环境条件之间的关系如何建立成为人们日益关心的问题。对不同老化方法的相关性进行研究的惯用的方法是：作性能对老化时间的点线图，然后对数据点进行拟合得到拟合曲线和拟合方程，通过比较不同老化方式下的拟合曲线来定性比较不同老化方式的相关性，但这种方法只是定性评价，不能准确定量比较不同的加速老化方法之间的优劣<sup>[16-17]</sup>。因此急需一种新的评价方法，来研究加速老化和自然老化之间的相关性。

灰色理论中的灰色关联分析是从不完全的信息中，通过一定的数据处理，找出不同方法的相关性，它根据因素之间发展态势的相似程度来衡量各因素接近的程度<sup>[13-15]</sup>。我们首次把灰色关联分析法用于分析 GFRC 实验室人工加速老化与自然老化的相关性，获得不同老化方法之间的关联度，找出使材料性能下降的主要环境因素，并最终获得加速因子（AF）。此方法开创了关联度研究的新方法，计算简洁，所得到的关联度数据可以直观的反应不同老化方法的优劣。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

GFRC：自制，牌号为 FC-2028，选用玻璃纤维作为纤维材料，环氧改性溴化乙烯基酯为树脂基体。

### 1.2 试验样品

一种是试验过程中进行拉伸性能和弯曲性能检测用的 350×300×3.2 mm 板材，一种是开展压缩强度性能检测用的 150×150×5.5 mm 板材，这两种样品均采用真空辅助成型工艺方法制备，采用水切割的方法制成符合相应检测标准的样品，并以板材形式直接进行相应的老化试验。

### 1.3 试验仪器与设备

光老化试验箱：Ci65/DMCA 型，Atlas Electric Devices 公司；

恒温水浴：HH-4 型，常州博远实验分析仪器厂；

热空气老化试验箱：LR06B，重庆浩生科技有限公司；

湿热试验箱：SH050A 型，重庆银河试验仪器有限公司；

万能电子试验机：RGT-10A 型，深圳市瑞格尔仪器有限公司；

液压万能试验机：WE-10B 型，上海试验机厂。

## 1.4 试验方法

### 1.4.1 自然环境试验方法

自然老化试验按照 GB 2573-89《玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法》进行，采用朝南 45° 角，试验总时间：36 个月。按照先密后疏的原则，取样周期安排如下：0.5 个月，1 个月，2 个月，3 个月，6 个月，9 个月，12 个月，18 个月，24 个月，36 个月，共计十个周期。选择能代表我国典型气候条件的漠河、厦门、西双版纳和济南四个试验站开展 GFRC 的自然老化试验。

### 1.4.2 试验室环境试验方法

试验室环境试验选用光老化、常温浸水、高温浸水、湿热老化、热空气老化共五种加速老化方法。实验室的各种试验方式方法见表 1。

表 1 试验室的各种试验方式方法

老化方式	试验标准	试验总时间 (h)	取样周期 (h)	试验条件
光老化	GB/T 16422.2-1999《塑料实验室光源暴露试验方法 第 2 部分氙弧灯》	1800	50, 80, 150, 300, 500, 720, 960, 1200, 1500, 1800	0.50W/m <sup>2</sup> 340nm; 18min/120min; (65±3)°C; 50±5%RH;
湿热老化	GB 2574-1989《玻璃纤维增强塑料湿热试验方法》	2016	24, 48, 144h, 336, 504, 672, 840, 1176, 1512, 2016	60°C; 95%RH
常温浸水	GB/T 1462-2005《纤维增强塑料吸水性试验方法》	1008	24, 72h, 144, 240, 360, 504, 672, 1008	常温, 去离子水
高温浸水	GB/T 10703-1989《玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法》	672	8, 12, 24, 48, 72, 144, 240, 360, 504, 672	60°C; 去离子水
热空气老化	GB/T 7141-1992《塑料热空气暴露试验方法》	1800	24, 72, 144, 240, 360, 600, 840, 1080, 1440, 1800	80°C和 120°C两个温度点分别试验

## 1.5 性能测试

主要对材料的拉伸性能、弯曲性能和压缩性能进行测试，测试方法见表 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GFRC 的力学性能

对不同周期的人工加速试验样品进行拉伸强度、弯曲强度和压缩强度的性能测试并计算性能保留率，计算结果如表 3 所示。

由表 3 可以看到，在加速老化的前期力学性能随着

表 2 GFRC 的性能测试方法

测试性能	测试标准	加载速率 (m/min)
拉伸强度	GB/T 1447-2005 《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》	2
弯曲强度	GB/T 1449-2005 《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》	2
压缩强度	GB/T 1448-2005 《纤维增强塑料压缩性能试验方法》	5

表 3 GFRC 人工加速老化过程中的力学性能保留率

测试性能	测试周期	性能保留率 (%)				
		光老化	湿热老化	80℃热老化	120℃热老化	热水老化
拉伸强度	1	92	102	97	105	100
	2	95	112	102	97	98
	3	108	109	111	99	103
	4	104	102	108	96	90
	5	98	102	105	97	101
	6	109	104	92	100	110
	7	103	110	103	98	108
	8	99	79	98	94	107
	9	99	92	96	87	101
	10	82	74	96	96	93
弯曲强度	1	98	101	103	113	111
	2	108	109	104	109	102
	3	115	112	113	115	107
	4	112	109	111	106	111
	5	108	104	116	106	109
	6	113	109	110	111	103
	7	98	108	109	100	110
	8	103	101	102	101	105
	9	97	102	104	113	104
	10	99	95	107	100	99
压缩强度	1	123	129	146	148	116
	2	132	134	136	144	90
	3	134	139	138	103	80
	4	112	119	158	123	100
	5	116	148	153	149	99
	6	139	147	121	145	103
	7	91	154	134	118	106
	8	110	153	132	147	96
	9	116	149	120	150	92
	10	98	144	137	138	74

老化时间先增大，随着时间的延长又减小。这可能是由于基体树脂的后固化特性所致：在试验的前期部分树脂分子继续交联，形成更加致密的交联网络，因此其力学性能增大，交联的分子数远大于因老化断链的分子数。在实验的后期阶段，树脂分子的交联不再是主反应，树脂分子链的断裂成为主，因此复合材料的力学性能又下降了。

对不同周期的自然试验样品进行拉伸强度、弯曲强度和压缩强度的性能测试并计算性能保留率，计算结果如表 4 所示。

由表 4 可以看到，同样由于树脂的后固化所致，在自然老化的前期拉伸强度、弯曲强度和压缩强度三种力学性能随着老化时间先增大后下降。

### 2.2 GFRC 自然老化与加速老化的关联分析

#### 2.2.1 理论方法

灰色系统关联度分析作为一种系统分析技术，是发展态势的量化比较分析，通过计算目标值（参考数列）

表 4 GFRC 自然老化过程中的力学性能保留率

测试性能	测试周期	性能保留率 (%)			
		漠河	厦门	西双版纳	济南
拉伸强度	1	97	109	98	112
	2	112	118	115	106
	3	109	110	100	104
	4	109	99	110	99
	5	104	101	102	85
	6	108	106	105	103
	7	98	104	95	100
	8	104	94	96	97
	9	92	111	74	94
	10	97	100	81	88
弯曲强度	1	106	113	113	104
	2	112	111	99	111
	3	110	115	91	106
	4	103	96	110	113
	5	106	92	103	94
	6	106	101	106	103
	7	110	98	97	92
	8	98	101	91	95
	9	100	93	87	98
	10	89	91	78	87
压缩强度	1	123	138	127	133
	2	130	141	97	141
	3	129	104	126	114
	4	137	99	125	134
	5	128	102	143	131
	6	114	91	114	124
	7	119	92	90	104
	8	86	98	96	97
	9	88	96	86	99
	10	85	104	92	100

与影响因素（比较数列）的关联度及关联度的排序，寻求影响目标值的主要因素，在我国已成为进行系统分析、建模、预测、决策、控制的一种独特思路和崭新方法。

本文我们采用灰色关联分析法对 GFRC 的实验室人工加速老化与自然老化的相关性进行定量分析，分析过程如下：

1) 将主行为因子确定为参考系列，各因素因子确定为比较系列

两个试验站的自然老化均安排了十次取样，人工加速老化试验除常温浸水外都相应安排了十次对应取样，因此为计算方便，本文中分别以四个试验站的自然环境老化试验数据为参考系列，除常温浸水试验外的另外五种人工加速老化试验数据为比较系列。

2) 无量纲化处理

本报告中取性能保留率为基本数据，计算保留率过程中已进行无量纲化处理。

3) 计算关联系数

经无量纲化处理后的参考系列和比较系列分别为：

$$x_0 = \{x_0(k), k=1,2,\dots,10\}$$

$$x_i = \{x_i(k), k=1,2,\dots,10, i=1,2,\dots,5\}$$

根据关联系数计算方法，计算关联系数：

$$\xi_i(k) = \frac{\min_k \min_i \Delta_i(k) + \rho \max_k \max_i \Delta_i(k)}{\Delta_i(k) + \rho \max_k \max_i \Delta_i(k)}$$

其中，

$\min_k \min_i \Delta_i(k) = \min_k \min_i |x_0(k) - x_i(k)|$ ，代表两序列的最小差；

$\max_k \max_i \Delta_i(k) = \max_k \max_i |x_0(k) - x_i(k)|$ ，代表两序列的最大差；

$\Delta_i(k) = |x_0(k) - x_i(k)|$ ，代表两序列之间的差；

$\rho \in (0, +\infty)$ ，称分辨系数，常取  $\rho = 0.5$ ，

4) 计算关联度：

$$r_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_i(k)$$

根据  $r_i$  的大小来确定人工加速老化与自然老化的相关程度， $r_i$  值越大，表明该方法与自然老化相关程度越大。

2.2.2 GFRC 的自然老化试验与加速老化试验之间的关联度

2.2.2.1 GFRC 在各地区自然老化试验与加速老化试验关联度计算

按 2.2.1 的理论分别以拉伸强度保留率、弯曲强度保留率、压缩强度保留率为参量计算各地区自然老化试验与各种人工加速老化试验的关联度，计算结果如表 5。

由表 5 可知，从平均关联度看，在 5 种人工加速老化试验中，光老化对各地自然老化的关联度较大，因此可用光老化试验来模拟各地区自然老化试验。我们知道，辐照特别是紫外线辐照对树脂的老化变质有较大的影响，因此我们认为通过灰色关联分析所得的光老化与自然老化关联度数据安全可靠。而在光老化条件下，压缩强度保留率对自然老化的关联度最大，光老化对西双版纳、厦门、漠河和济南自然老化的关联度分别达到了 0.722、0.710、0.709 和 0.719，都在 0.7 以上。因此可用压缩强度保留率作为性能指标来计算加速因子，进而通过加速老化来预测复合材料的寿命。

表 5 以力学性能强度保留率为参量计算各地区自然老化试验与各种人工加速老化试验的关联度

试验站	机械性能	关联度				
		光老化	湿热老化	80℃热老化	120℃热老化	热水老化
西双版纳	拉伸强度	0.718	0.725	0.703	0.713	0.657
	弯曲强度	0.627	0.636	0.589	0.650	0.656
	压缩强度	0.722	0.591	0.585	0.572	0.706
	平均值	0.689	0.651	0.626	0.645	0.673
厦门	拉伸强度	0.660	0.676	0.666	0.675	0.647
	弯曲强度	0.681	0.660	0.578	0.721	0.612
	压缩强度	0.710	0.509	0.549	0.592	0.738
	平均值	0.684	0.615	0.597	0.663	0.666
漠河	拉伸强度	0.690	0.717	0.778	0.656	0.672
	弯曲强度	0.604	0.737	0.634	0.643	0.662
	压缩强度	0.709	0.583	0.626	0.574	0.659
	平均值	0.668	0.679	0.679	0.624	0.664
济南	拉伸强度	0.649	0.683	0.635	0.701	0.639
	弯曲强度	0.716	0.716	0.645	0.615	0.709
	压缩强度	0.719	0.593	0.644	0.652	0.598
	平均值	0.695	0.664	0.642	0.657	0.649

### 3 结论

1) 得到了 GFRC 复合材料在我国万宁和拉萨两个试验地区及光老化、热空气老化、热水老化、湿热老化、常温浸水老化五种实验室人工加速老化试验的机械性能随时间的变化规律。

2) 利用灰色关联分析对自然老化和实验室人工加速

(下转 31 页)

## 4 结束语

通过对高低温冲击引起玻璃钢天线罩油漆层开裂的问题研究, 主要以试验为依据, 进行了故障定位, 给出了纠正措施和验证结果, 研究表明玻璃钢基体的质量缺陷是油漆开裂的直接诱因。本文为早发现玻璃钢缺陷提供了方法, 避免后期的返修或报废, 节省了时间和成本。为了更好的解决问题, 建议寻找或开发新型的弹性涂料, 来适应玻璃钢更大变形范围内不开裂。

(上接 22 页)

老化的相关性进行定量分析是可行的, 其中加速光老化对四地的自然老化试验关联度较高, 以压缩强度保留率为性能指标得到的相关性较好, 关联度都达到了 0.7 以上。

3) 进一步得工作是以光老化为指导, 改进加速老化条件, 获得自然老化和试验室加速老化更高的关联度。得到实验室人工老化对自然老化的加速因子和转化加速因子, 并最终建立可靠的寿命预测方程。

### 参考文献

- [1] Lu S, Wang T. Research of bromide epoxy vinyl ester[J]. Fiber Reinforced Plastic/Composites, 2002, 2002 (3): 35-37.
- [2] Zhong F. Varieties and properties of epoxy vinyl ester resin[J]. Fiber Composites, 2005, 2005 (1): 60-64.
- [3] 常源亮, 刘耀德. 新型溴化环氧树脂类阻燃剂[J]. 山东化工, 1998, (2): 41-46.
- [4] 李华, 冯圣玉, 金子明. 玻璃纤维增强乙烯基树脂冲击复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (4): 17-20.
- [5] Ellyin F, Maser R. Environmental effect s on the mechanical properties of glass fiber epoxy composite tubular specimens [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64 (12): 1863-1874.
- [6] Hu X. The weathering of polymer[J]. Weathering and Applied of Polymer, 2004, 34 (2): 11-13.
- [7] Yi P, He J, Yang X. Natural environmental multi angle exposure contrast test about three kinds of polymer materials[J]. Surface

### 参考文献

- [1] 方芳. 先进复合材料在雷达上的应用[J]. 电子机械工程, 2013, 29(1):27-31.
- [2] GJB 150.5A-2009 军用装备实验室环境试验方法 第 5 部分: 温度冲击试验[S].

### 作者简介

胡唐生 (1971-), 男, 高级工程师, 主要从事结构设计工作。  
陆剑芳 (1963-), 女, 高级工程师, 主要从事工艺设计工作。

- Technology, 2007, 36 (2): 18-21.
- [8] Wang X. Enviroment experiment technology[M]. Beijing: Aviation Industry Publishing: 2003.
- [9] Wypych G. Handbook of material westhering (3rd Edition)[M]. Toront: ChemTec Publishing: 2004.
- [10] 化学工业部合成材料老化研究所. 高分子材料老化预防老化[M]. 北京: 化学工业出版社: 1979.
- [11] Feng Q, Li M, Gu Y. Experimental research on hygrothermal properties of carbon fiber/epoxy resin composite under different hygrothermal conditions[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27 (6): 16-20.
- [12] Lan M. Dicussion about commen problems in artificial accelerated aging test[J]. Plastic Technology, 2006, 34 (4): 76-80.
- [13] 邓聚龙. 灰色预测与灰决策[M]. 武汉: 华中科技大学出版社: 2002.
- [14] 傅立. 灰色系统理论及其应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社: 1992.
- [15] 陈瑶, 魏勇. 一种新灰色关联度的计算方法[J]. 乐山师范学院学报, 2010, 25 (5): 14-19.
- [16] Cai H, Miyano Y, Nakada M. Time-temperature difference of flexural strength of glass fiber reinforced plastic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (2): 178-183.
- [17] 叶苑岑. 聚丙烯在不同气候区域的大气老化相关性[J]. 老化与应用, 1991, 1991 (4): 21-23.

### 作者简介

王登霞, 博士, 主要从事非金属材料环境适应性评价以及寿命预测方面的工作。  
李晖, 研究员, 材料腐蚀与老化、环境适应性评价以及寿命预测专家。  
刘亚平, 高级工程师, 主要从事非金属材料环境适应性评价以及寿命预测方面的工作。  
孙岩, 高级工程师, 主要从事非金属材料环境适应性评价以及寿命预测方面的工作。