

文章编号: 1000-3851(2014)04-0916-09

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

孙 岩, 王登霞, 刘亚平, 李 晖*

(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万宁和拉萨这两个试验站, 进行玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯 3 年的自然环境老化试验; 同时在实验室环境下进行了玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯的湿热老化、热空气老化、光老化和高温浸水人工加速老化试验。测试老化后玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度等力学性能, 研究了玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在自然和实验室环境下的老化规律。用灰色理论中的灰色关联分析法计算了自然环境老化试验与人工加速老化试验的相关性。结果表明: 以压缩强度为性能指标时, 试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 0.75 左右。计算得到了加速光老化对拉萨和万宁自然老化的加速因子(AF)和加速转换因子(ASF), 两地的 ASF 最终分别稳定在 5.28 和 7.25。

关键词: 溴化环氧乙烯基酯; 自然老化; 加速老化; 相关性; 加速因子

中图分类号: TB330.1 **文献标志码:** A

Correlation of accelerated aging and natural aging of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composites

SUN Yan, WANG Dengxia, LIU Yaping, LI Hui*

(Institute 53 of China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The natural aging of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composites was investigated in Wanning and Lasa stations of Chinese typical climate regions. Its accelerated aging experiments including hydrothermal, hot air, light and hot water were studied in laboratory at the same time. The mechanical properties including tensile strength, flexural strength, and compressive strength of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composites after aging were tested. By using the grey correlation analysis method, the relationship between the natural aging and accelerated aging was calculated. The results show that the accelerated light aging has the best correlation with the natural aging, whose correlation degree reaches to 0.75 when taking compressive strength as property indicator. Accelerated factor (AF) and accelerated switch factor (ASF) between natural aging and accelerated light aging are obtained. The ultimate ASF in Lasa and Wanning is 5.28 and 7.25, respectively.

Keywords: bromide epoxy vinyl ester; natural aging; accelerated aging; correlation; accelerated factor

溴化环氧乙烯基酯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、防腐蚀树脂地坪及船舶用材等^[1-5]。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, 因此迫切需要对玻

收稿日期: 2013-07-15; 录用日期: 2013-12-27; 网络出版时间: 2014-02-18 16:48

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140218.1648.001.html

基金项目: 国防军工环境试验与观测重点项目

通讯作者: 李 晖, 研究员, 研究方向为环境试验与观测。 E-mail: lihui670108@163.com

引用格式: 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 Dengxia, Liu Yaping, 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.

玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯的环境适应性能作较快的评价,甚至预估储存、使用寿命^[6-8]。

环境试验分为自然老化试验和实验室人工老化试验。自然老化实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,但其试验周期较长,气候条件会存在不稳定的情况,一般需要几年甚至更长的时间^[9-11];实验室人工老化试验是对自然老化的模拟,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。但它仅模拟并强化了影响材料性能的主要环境因素,不可能完全模拟自然环境因素^[12-13]。实验室加速条件与使用环境条件之间的关系如何建立,获得自然老化与实验室老化的相关性成为人们日益关心的问题。

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^[14-16]。材料的相关性通常是指使材料特征发生同样特定改变的情况下,自然老化所用的时间与在实验室人工加速老化条件下使用的时间之比,反映的是使用某种人工加速试验方法得出的结果与储存环境或使用环境效果趋同的能力^[17-18]。本文采用灰色关联分析法对玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯人工加速老化与自然老化的相关性进行定量分析,探讨了影响材料性能下降的主要环境因素,并最终获得了加速因子(AF)和加速转换因子(ASF)。

1 试 验

1.1 试验材料

玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯:自制,牌号为 FC-2028,选用玻璃纤维作为增强材料,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 mm×300 mm×3.2 mm 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯板材,一种是开展压缩强度性能检测用的 150 mm×150 mm×5.5 mm 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯板材,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 试验方法

1.3.1 自然环境老化试验方法

自然老化试验^[19]按照国标进行,采用朝南 45°角,试验总时间为 36 个月。取样周期: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 10 个周期。选择能代表我国典型气候条件的万宁和拉萨试验站开展玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯的自然老化试验,试验站的基本情况如表 1 所示。

1.3.2 实验室人工老化试验方法

实验室人工老化试验选用光老化、高温浸水、湿热老化、热空气老化共 5 种加速老化试验方法。其中,浸水试验采用常州博远实验分析仪器厂的 HH-4 型恒温水浴锅,这种试验方式主要考察复合材料吸收的水分对材料性能的影响,通过比较不同时间的吸湿率得知复合材料的吸水率非常小,且在较短的时间内已经达到饱和,因此其总试验时间较短(1 008 h)。光老化试验采用 Q-Lab 公司的 Q-Sun Xe-3HS 型光老化试验箱,配备 X-7460 型过滤器和 CR20/340/D 340 型校准仪、CT202/BP 型黑板温度计,老化至 1 800 h 时,其性能下降与自然老化 36 个月时基本相同,因此不再继续老化。热老化采用重庆浩生科技有限公司的 LR06B 型热空气老化试验箱;湿热老化采用重庆银河试验仪器有限公司的 SH050A 型湿热试验箱试验,这两种老化试验方式对材料的性能影响比较大,因此选取与光老化相同的老化试验时间。关于取样周期:根据材料老化时性能下降先快后慢的特点,选取先密后疏的取样周期。实验室的各种详细试验方法参数设置如表 2 所示。

1.4 性能测试

对玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯的力学性能测试主要采用深圳市瑞格尔仪器有限公司的 RGT-10A 型万能电子试验机和上海试验机厂的 WE-10B 型液压万能试验机对材料的拉伸性能^[20]、弯曲性能^[21]和压缩性能^[22] 3 种机械性能按照国标进行测试。

表 1 万宁和拉萨试验站的基本气候情况

Table 1 Basic climatic information of Wanning and Lasa stations

Location	Wanning	Lasa
Climatic type	Hydrothermal maritime climate	Highlands meso-humid climate
Annual average temperature/℃	24.5	7.4
Highest temperature/℃	36.5	29.0
Lowest temperature/℃	7.8	-16.5
Annual average relative humidity/%	86	34
Sunshine duration/h	2 091	3 000
Annual precipitation/mm	1 515	500
pH of rainfall	5.1	6.3
Climatic feature	North tropical maritime climate, high in hot and humidity	Long sunshine duration, low air pressure, low oxygen content, large temperature difference between night and daytime

表 2 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯实验室老化试验的各种试验方法参数设置

Table 2 Parameter settings of accelerated experiments methods of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite in lab

Aging method	Experimental criterion	Total time/h	Test periods/h	Experimental conditions
Light aging	GB/T 16422. 2—1999 Plastic - methods of exposure to laboratory light source—Part 2; Xenon-arc sources	1 800	50, 80, 150, 300, 500,	0.50 W/m ² ; 340 nm; 18 min/120 min; (65±3) ℃; (50±5)% RH;
			720, 960, 1 200, 1 500,	
Damp heat aging	GB 2574—1989 Test method for resistance of glass fiber reinforced plastics to damp heat	2 016	24, 48, 144, 336, 504,	60 ℃; 95% RH
			672, 840, 1 176, 1 512,	
Water immersion aging	GB/T 1462—2005 Test method for water absorption of fiber reinforced plastics	1 008	24, 72, 144, 240, 360,	Normal temperature; Pure water
			504, 672, 1 008	
Hot immersion aging	GB/T 10703—1989 Test method for resistance of glass fiber reinforced plastics to water and accelerated test	672	8, 12, 24, 48, 72, 144,	60 ℃; Pure water
			240, 360, 504, 672	
Hot air aging	GB/T 7141—1992 Plastic - method of heat aging	1 800	24, 72, 144, 240, 360,	80 ℃ or 120 ℃
			600, 840, 1 080, 1 440,	
			1 800	

2 结果与讨论

2.1 自然老化试验与加速老化试验的相关性

2.1.1 理论方法

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

采用灰色关联分析法对玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯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 10 次取样,人工加速老化试验都相应安排了 10 次对应取样,因此为计算方便,本文中分别以 2 个试验站的自然环境老化试验数据为参考系列及 5 种人工加速老化试验数据作为比较系列。

(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:

$$\xi_i(k) = \frac{\min \Delta_i(k) + \rho \max \Delta_i(k)}{\Delta_i(k) + \rho \max \Delta_i(k)}$$

式中: $\min \Delta_i(k) = \min |x_o(k) - x_i(k)|$ 为两序列的最小差; $\max \Delta_i(k) = \max |x_o(k) - x_i(k)|$ 为两序列的最大差; $\Delta_i(k) = |x_o(k) - x_i(k)|$ 为两序列之间的差; $\rho \in (0, +\infty)$ 为分辨系数, 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方法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。

2.1.2 自然老化试验与加速老化试验之间的关联度

以拉萨地区为例, 按照 2.1.1 的理论方法分别以拉伸强度保留率、弯曲强度保留率、压缩强度保留

率为参量计算拉萨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 3、表 4 和表 5 所示。然后将每种加速老化试验方法中以 3 种性能保留率计算所得的关联度取平均值, 即得到该种人工加速老化试验对拉萨地区自然老化试验的平均关联度, 如表 6 所示。根据平均关联度的大小即可估计影响玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯性能下降的主要因素。从平均关联度看, 在 5 种人工加速老化试验中, 加速光老化对拉萨地区自然老化的关联度较大, 因此可用光老化试验来模拟拉萨地区自然老化试验。而在光老化条件下, 以压缩强度保留率为参量对自然老化的关联度最大, 达到了 0.75。因此可用压缩强度保留率作为性能指标来计算加速因子。

表 3 以拉伸强度保留率为参量计算玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在拉萨地区自然老化试验与各种人工加速老化试验的关联度

Table 3 Correlation degree of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between Lasa natural aging and artificial accelerated aging by taking tensile strength as indicator

Parameter	Natural aging	Light aging	Hydrothermal aging	80 °C hot aging	120 °C hot aging	Hot water aging
Retention rate of tensile strength/%	93	92	102	97	105	100
	102	95	112	102	97	98
	108	108	109	111	99	103
	97	104	102	108	96	90
	96	98	102	105	97	101
	100	109	104	92	100	110
	104	103	110	103	98	108
	95	99	79	98	94	107
	89	99	92	96	87	101
	87	82	74	96	96	93
Correlation coefficient		0.888 9	0.470 6	0.666 7	0.400 0	0.533 3
		0.533 3	0.444 4	1.000 0	0.615 4	0.666 7
		1.000 0	0.888 9	0.727 3	0.470 6	0.615 4
		0.533 3	0.615 4	0.421 1	0.888 9	0.533 3
		0.800 0	0.571 4	0.470 6	0.888 9	0.615 4
		0.470 5	0.666 7	0.500 0	1.000 0	0.444 4
		0.888 9	0.571 4	0.888 9	0.571 4	0.666 7
		0.666 7	0.333 3	0.727 3	0.888 9	0.400 0
		0.444 4	0.727 3	0.533 3	0.800 0	0.400 0
		0.615 4	0.381 0	0.470 6	0.470 6	0.571 4
Correlation degree		0.684	0.567	0.641	0.699	0.545

表 4 以弯曲强度保留率为参量计算玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在拉萨地区自然老化试验与各种人工加速老化试验的关联度

Table 4 Correlation degree of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between Lasa natural aging and artificial accelerated aging by taking flexural strength as indicator

Parameter	Natural aging	Light aging	Hydrothermal aging	80 °C hot aging	120 °C hot aging	Hot water aging
Retention rate of tensile strength/%	106	98	101	103	113	111
	101	108	109	104	109	102
	100	115	112	113	115	107
	102	112	109	111	106	111
	97	108	104	116	106	109
	100	113	109	110	111	103
	103	98	108	109	100	110
	89	103	101	102	101	105
	89	97	102	104	113	104
	82	99	95	107	100	99
Correlation coefficient		0.627 9	0.729 7	0.818 2	0.658 5	0.729 7
		0.658 5	0.627 9	0.818 2	0.627 9	0.931 0
		0.473 7	0.529 4	0.509 4	0.473 7	0.658 5
		0.574 5	0.658 5	0.600 0	0.771 4	0.600 0
		0.551 0	0.658 5	0.415 4	0.600 0	0.529 4
		0.509 4	0.600 0	0.574 5	0.551 0	0.818 2
		0.729 7	0.729 7	0.692 3	0.818 2	0.658 5
		0.490 9	0.529 4	0.509 4	0.529 4	0.457 6
		0.627 9	0.509 4	0.473 7	0.360 0	0.473 7
		0.442 6	0.509 4	0.350 6	0.428 6	0.442 6
Correlation degree		0.569	0.608	0.576	0.582	0.630

表 5 以压缩强度保留率为参量计算玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在拉萨地区自然老化试验与各种人工加速老化试验的关联度

Table 5 Correlation degree of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between Lasa natural aging and artificial accelerated aging by taking compressive strength as indicator

Parameter	Natural aging	Light aging	Hydrothermal aging	80 °C hot aging	120 °C hot aging	Hot water aging
Retention rate of tensile strength/%	110	123	129	146	148	116
	104	132	134	136	144	90
	132	134	139	138	103	80
	118	112	119	158	123	100
	118	116	148	153	149	99
	119	139	147	121	145	103
	76	91	154	134	118	106
	100	110	153	132	147	96
	68	116	149	120	150	92
	65	98	144	137	138	74
Correlation coefficient		0.777 8	0.700 0	0.545 5	0.531 6	0.893 6
		0.608 7	0.591 6	0.575 3	0.518 52	0.763 6
		0.976 7	0.875 0	0.893 6	0.600 0	0.451 6
		0.893 6	1.000 0	0.518 5	0.913 0	0.711 9
		0.976 7	0.591 6	0.552 6	0.583 3	0.700 0
		0.688 5	0.608 7	0.976 7	0.626 9	0.736 8
		0.750 0	0.352 9	0.424 2	0.506 0	0.591 5
		0.823 5	0.446 8	0.575 3	0.477 3	0.933 3
		0.471 9	0.344 3	0.451 6	0.341 5	0.646 2
		0.567 6	0.350 0	0.371 7	0.368 4	0.840 0
Correlation degree		0.754	0.586	0.589	0.547	0.727

表 6 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在拉萨地区自然老化试验与各种人工加速老化试验关联度
Table 6 Correlation degree of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between Lasa natural aging and artificial accelerated aging

Mechanical properties	Correlation degree				
	Light aging	Hydrothermal aging	80 °C hot aging	120 °C hot aging	Hot water aging
Tensile strength	0.684	0.567	0.641	0.699	0.545
Flexural strength	0.569	0.608	0.576	0.582	0.630
Compressive strength	0.754	0.586	0.589	0.547	0.729
Average value	0.669	0.587	0.602	0.609	0.634

表 7 为玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在万宁地区大气暴露样品力学性能数据。按 2.1.1 中的理论方法计算, 同样可计算得到人工加速老化试验与万宁地区自然老化试验关联度, 如表 8 所示, 从平均关联度看, 在 5 种人工加速老化试验中, 加速光老化和 120 °C 热老化对万宁地区自然老化的关联度都较大, 但在加速光老化中拉伸、弯曲和压缩强度关联度一致性较好, 因此可用光老化试验来模拟万宁地区自然老化试验。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, 达到了 0.74。因此可用压缩强度保留率作为性能指标来计算加速因子。

表 7 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在万宁地区大气暴露样品力学性能
Table 7 Mechanical properties of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite exposed in Wanning area

Period/month	Retention rate/%		
	Tensile strength	Flexural strength	Compressive strength
0.5	108	101	125
1	93	101	124
2	95	105	120
3	103	102	132
6	105	103	124
9	98	100	115
12	99	102	105
18	95	72	87
24	89	78	80
36	98	69	83

表 8 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯在万宁地区自然老化试验与各种人工加速老化试验关联度
Table 8 Correlation degree of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between Lasa natural aging and artificial accelerated aging

Mechanical properties	Correlation degree				
	Light aging	Hydrothermal aging	80 °C hot aging	120 °C hot aging	Hot water aging
Tensile strength	0.632	0.599	0.693	0.795	0.591
Flexural strength	0.644	0.686	0.633	0.638	0.674
Compressive strength	0.743	0.595	0.618	0.597	0.732
Average value	0.673	0.627	0.648	0.677	0.666

2.2 人工加速老化试验与自然老化试验之间的加速性因子

2.2.1 理论方法

(1) 直线回归方程

如果因变量 y 与自变量 x 间是直线关系, 根据 n 对观测值所描出的散点图, 把变量 y 与 x 内在联系的总体直线回归方程记为 $y = \alpha + \beta x$, 由于依变量的实际观测值总是带有随机误差, 因而实际观测值 y_i 可表示为

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \epsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

式中: ϵ_i 为相互独立, 且都服从 $N(0, \sigma^2)$ 分布的随机变量, 根据实际观测值对 α, β 以及方差 σ^2 做出估计。

设样本直线回归方程为

$$\hat{y} = \bar{\alpha} + \bar{\beta}x \quad (2)$$

式中: $\bar{\alpha}$ 为 α 的估计值; $\bar{\beta}$ 为 β 的估计值。

回归直线在平面坐标系中的位置取决于 $\bar{\alpha}$ 和 $\bar{\beta}$ 的取值, 为了使 $\hat{y} = \bar{\alpha} + \bar{\beta}x$ 能最好地反应 y 和 x 两变量间的数量关系, 根据最小二乘法, $\bar{\alpha}$ 和 $\bar{\beta}$ 应使回归估计值与观测值的偏差平方和最小, 即

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{\alpha} - \bar{\beta}x)^2 \quad (3)$$

根据微积分学中的极值原理, 令 Q 对 $\bar{\alpha}, \bar{\beta}$ 的一阶偏导数等于 0, 即

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial \alpha} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i \bar{\alpha} - \bar{\beta}x) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i \bar{\alpha} - \bar{\beta}x)x = 0 \end{cases} \quad (4)$$

整理得关于 $\bar{\alpha}, \bar{\beta}$ 的正规方程组得到

$$\begin{cases} \bar{\alpha}n + \bar{\beta} \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ \bar{\alpha} \sum_{i=1}^n x_i + \bar{\beta} \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{cases} \quad (5)$$

解方程组得

$$\begin{cases} \bar{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ \bar{\alpha} = \bar{y} - \bar{\beta}\bar{x} \end{cases} \quad (6)$$

式中: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$, $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$

(2) 直线回归的显著性检验——F 检验

x 与 y 两个变量间是否存在直线关系, 可用 F 检验法进行检验。在无效假设成立的条件下, 回归均方与离回归均方的比值服从 $df_1 = 1$ 和 $df_2 = n - 2$ 的 F 分布, 所以可以用 $F = \frac{S_R}{S_e/(n-2)}$ 来检验回归关系即回归方程的显著性。

其中:

$$S_e = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{\alpha} - \bar{\beta}x_i)^2$$

$$S_R = S_T - S_e$$

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

对于给定的显著性水平 α , 当 $F \geq F_{\alpha}(1, n-2)$ 时, 认为线性回归效果显著, 即 y 与 x 之间存在显著的线性相关关系; 当 $F < F_{\alpha}(1, n-2)$ 时, 认为线性回归效果不显著, 即 y 与 x 之间不存在显著的线性相关关系。

2.2.2 加速光老化试验力学性能保留率 Y 与时间 t 的直线回归方程

(1) 加速光老化试验压缩强度保留率 Y 与时间 t 的直线回归方程的建立

由 2.1 节的分析可知, 加速光老化对各地自然老化的关联度较大, 可以用光老化来模拟各地的自然老化。结合纤维增强复合材料的“后固化”的特性——即在环境中放置一段时期后, 各项指标会达到最大值, 随放置环境的不同, 后固化的时间也不同, 加速光老化条件下的压缩强度保留率如表 5 所示, 后固化的时间为 150 h 左右, 150 h 之后, 材料的各项性能下降趋势比较明显, 基本成线性关系, 因此初步判定, 加速光老化的压缩强度保留率与时间的关系可以按线性回归进行计算。按 2.2.1 所提的方法进行光老化试验压缩强度保留率 Y 与加速老化时间 t 的直线回归计算, 详细过程如表 9 所示。

表 9 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯加速光老化试验压缩强度保留率 Y 与时间 t 的直线回归计算过程

Table 9 Regression calculation process of compressive strength retention rate Y of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite with aging time t in light accelerated aging experiment

i	t_i/h	$Y_i/\%$	$t_i - \bar{t}$	$Y_i - \bar{Y}$	$(t_i - \bar{t})^2$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(t_i - \bar{t})(Y_i - \bar{Y})$
1	80	132	-731.25	18.38	534 726.56	337.64	-13 436.72
2	150	134	-661.25	20.38	437 251.56	415.14	-13 472.97
3	300	112	-511.25	-1.63	261 376.56	2.64	830.78
4	500	116	-311.25	2.38	96 876.56	5.64	-739.21
5	960	91	148.75	-22.63	22 126.56	511.89	-3 365.47
6	1 200	110	388.75	-3.63	151 126.56	13.14	-1 409.22
7	1 500	116	688.75	2.38	474 376.56	5.64	1 635.78
8	1 800	98	988.75	-15.63	977 626.56	244.14	-15 449.22
Average value	811.25	113.625	—	—	—	—	—

把表 9 的计算结果带入直线回归方程中回归系数的计算式, 得到 $\bar{\alpha} = 126.088 5$, $\bar{\beta} = -0.015 36$, $S_T = 1 535.875$, $S_R = 697.593$, $S_e = 838.282$ 。所以直线关系为

$$Y = 126.088 5 - 0.015 36t \quad (7)$$

(2) 加速光老化压缩强度保留率 Y 与时间 t 的直线回归的检验——F 检验

根据 F 检验方法中的 F 的计算式得到, $F = \frac{697.593}{838.282/(8-2)} = 4.99 > F_{0.1(1,6)} = 3.78$, 表明加速光老化试验中, 压缩强度保留率 Y 与老化时间 t 存在直线关系。

2.2.3 加速光老化对拉萨地区自然老化的加速因子

AF 是指使材料性能发生相同变化时, 自然老

化所用的时间与人工加速老化所用的时间之比。这样可以找到一个换算系数, 并将它乘以人工加速老化测试的时间来计算自然暴露使用时间。

同样按 2.1.1 中所述直线回归方程回归系数计算方法, 进行拉萨地区自然老化试验压缩强度保留率 Y 与自然老化自然时间 T 的直线回归计算, 经显著性验证, 直线关系为

$$Y = 126.2676 - 1.94674T \quad (8)$$

通常材料的性能下降 50% 时, 我们即认为材料失效, 本文中取压缩强度保留率降为 50% 时进行计算, 分别得到光老化条件下 $t = 6.88$ month, 拉萨自然老化条件下 $T = 39.18$ month, 因此得到光老化对拉萨地区自然老化的 $AF = \frac{39.18}{6.88} = 5.68$ 。

2.2.4 加速光老化对拉萨地区自然老化加速转换因子

AF 评价法属于点相关评价方法, 代表的是达到终止性能指标(一般取原始性能的 50%) 时的加速倍率, 为了反映整个寿命期内的加速性, 可引入 ASF, 用以表明材料的性能参数, 即在老化的任何时刻, 经某人工加速老化试验的性能对应于某地区自然老化环境试验的性能对老化时间的加速倍率。

由式(1)和式(2)两个回归方程, 计算在相等的性能变化率的情况下所用的时间之比(即 ASF), 可得:

$$126.0885 - 0.01536t = 126.2676 - 1.94674T,$$

进一步计算可得:

$$ASF = T/t = 5.68 + 0.092/t = f(t)$$

2.2.5 加速光老化对万宁地区自然老化加速因子和加速转换因子

同样可以计算得到万宁地区的 ASF, 如表 10 所示。由图 1 和表 10 可知, 万宁和拉萨地区整个自然老化试验中, 在试验的起始阶段, 光老化对自然老化加速倍率随老化时间的延长而减小, 当试验进行

表 10 以压缩强度保留率为性能指标计算得到的不同地区的 AF 和 ASF

Table 10 AF and AFS of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite in Lasa and Wanning by taking retention rate of compressive strength as an indicator

Location	ASF	AF _{50%}	AF _{ultimately}
Lasa	$5.68 + 0.0920/t$	5.69	5.68
Wanning	$7.25 + 0.2782/t$	7.29	7.25

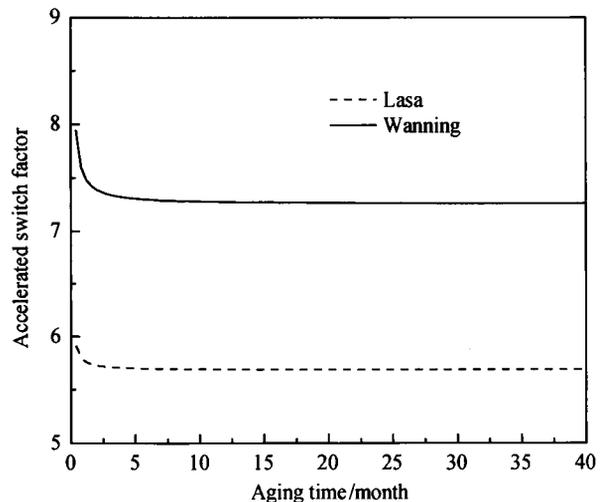


图 1 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯加速光老化与万宁和拉萨地区自然老化的加速因子、自然老化时间的关系

Fig.1 ASF of glass fiber reinforced bromide epoxy vinyl ester composite between light accelerated aging comparison and natural aging in Lasa and Wanning vs natural aging time

到 3 个月时, 加速因子基本稳定, 拉萨地区最终稳定在 5.68 左右, 万宁地区最终稳定在 7.25 左右。

3 结 论

(1) 得到了玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯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 5 种实验室人工加速老化试验的力学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老化的相关性进行定量分析是可行的, 其中加速光老化对两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。

(3) 性能保留率下降 50% 时, 光老化对拉萨和万宁自然老化的加速因子分别为 5.69 和 7.29, 稳定加速因子分别为 5.68 和 7.25。

参考文献:

[1] Lu S, Wang T. Research of bromide epoxy vinyl ester [J]. Fiber Reinforced Plastic/Composites, 2002(3): 35-37.
 [2] Zhong F. Varieties and properties of epoxy vinyl ester resin [J]. Fiber Composites, 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.
 Chang Yuanliang, Liu Yaode. A new type epoxy resin bromide fire-retardant agent[J]. Shandong Chemical Industry,

- 1998(2): 41-46.
- [4] 李 华, 冯圣玉, 金子明. 玻璃纤维增强乙烯基树脂抗冲击复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4): 17-20.
Li Hua, Feng Shengyu, Jin Ziming. Study on the vinylester resin/glass fiber impact composite[J]. Engineering Plastic Application, 2006, 34(4): 17-20.
- [5] Xing M, Zhang F. Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments[J]. Chemistry Engineering Journal, 2013, 219: 131-136.
- [6] Ellyin F, Maser R. Environmental effects on the mechanical properties of glass fiber epoxy composite tubular specimens [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(12): 1863-1874.
- [7] Hu X. The weathering of polymer[J]. Weathering and Apping of Polymer, 2004, 34(2): 11-13.
- [8] Yi P, He J, Yang X. Natural environmental multi angle exposure contrast test about three kinds of polymer materials [J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 18-21.
- [9] Wang X. Environment experiment technology[M]. Beijing: Aviation Industry Publishing, 2003: 1-94.
- [10] Wypych G. Handbook of material westhering[M] 3rd Edition. Toronto: ChemTec Publishing, 2004: 137-176.
- [11] 化学工业部合成材料老化研究所. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 1-79.
Institute of Synthetic Materials Aging of Chemical Industry Ministry. Aging and antiaging of polymer [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 1979: 1-79.
- [12] 冯 青, 李 敏, 顾轶卓, 等. 不同湿热条件下碳纤维/环氧复合材料湿热性能实验研究 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 16-20.
Feng Qing, Li Min, Gu Yizhuo, et al. 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.
- [13] Lan M. Discussion about common problems in artificial accelerated aging test[J]. Plastic Technology, 2006, 34(4): 76-80.
- [14] 邓聚龙. 灰色预测与灰决策[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002: 56-146.
Deng Julong. Grey predication and decision[M]. Wuhan: Huazhong University of Scicene and Technology Publishing, 2002: 56-146.
- [15] 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: 26-78.
Fu Li. Grey system theory and its application[M]. Beijing: Scicentific and Technology Literature Publishing, 1992: 26-78.
- [16] 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.
Chen Yao, Wei Yong. A new calculated method of grey correlation[J]. Journal of Leshan Teachers College, 2010, 25(5): 14-19.
- [17] 蔡洪能, 宫野靖, 中田政之, 等. 玻璃纤维增强树脂基复合材料弯曲速度时间温度相关性[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 178-183
Cai H, Miyano Y, Nakada M. Time-temperature difference of flexural strength of glass fiber reinforced plastic[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 178-183.
- [18] 叶苑岑. 聚丙烯在不同气候区域的大气老化相关性[J]. 合成材料老化与应用, 1991(4): 21-23.
Ye Yuancen. Aging correlation of polypropylene in different enviromental area, 1991(4): 21-23.
- [19] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB 2573-1989 玻璃纤维增强塑料大气暴露试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB 2573 - 1989 Test method for aging properties of glass fiber reinforced plastics [S]. Beijing: Standards Press of China, 1989.
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 1447-2005 玻璃纤维增强塑料拉伸性能试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 1447-2005 Fiber-reinforced plastics composites-determination of tensile properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [21] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 1449-2005 玻璃纤维增强塑料弯曲性能测试方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 1449-2005 Fiber-reinforced plastics composites-determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [22] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 1448-2005 玻璃纤维增强塑料压缩性能测试方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 1448-2005 Fiber-reinforced plastics composites-determination of compressive properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.