

学校代码	10406
分类号	TQ317.6
密级	
学号	070080501012

题目 西部大气环境中聚酯玻璃钢  
老化及室内外老化相关性研究

---

---

作者 杜武青

---

学科、专业 材料物理与化学

---

指导教师 赵晴 教授

---

申请学位日期 2010.6

---

---

分类号: TQ317.6

学校代码: 10406  
学号: 070080501012

南昌航空大学  
硕士学位论文  
(学位研究生)

西部大气环境中聚酯玻璃钢老化  
及室内外老化相关性研究

硕士研究生: 杜武青

导 师: 赵晴

申请学位级别: 硕 士

学 科、专 业: 材料物理与化学

所 在 单 位: 南昌航空大学

答 辩 日 期: 2010 年 6 月

授予学位单位: 南昌航空大学

---

A study on the aging behaviors of GFRP in  
western typical atmosphere and the correlation  
beteen the western atmospheric exposure and  
laboratory accelerated experiments

A Dissertation

Submitted for the Degree of Master on Material Physical Chemistry

By Du Wuqing

Under the Supervision of

Prof. Zhao Qing

School of Materials Science and Engineering

Nanchang Hangkong University, Nanchang, China

June, 2010

## 摘要

不饱和聚酯玻璃钢在西部大气环境中的老化日益受到人们的关注。本文测试了不饱和聚酯玻璃钢在武汉、江津、尉犁及拉萨大气环境曝露和氙灯、热氧加速老化后其表面形貌、光泽度、黄色指数、失重率和力学性能，并运用 FT-IR、DMA 和 XPS 对聚酯微观结构进行分析，研究在不同老化环境下玻璃钢老化的差异性及其填料和涂层对玻璃钢老化的影响，并对室内外玻璃钢老化的相关性进行初步探索。

结果表明：在西部大气环境曝露下，玻璃钢随着曝露时间的增加，光泽度下降，颜色先变黄后变白，表面树脂脱落，玻璃纤维裸露，强度先上升后下降，老化前期以后固化反应为主，后期以降解反应为主；气候因素对老化影响的程度：湿度>温差>辐照，各地区的老化程度：江津>武汉>尉犁>拉萨。室内加速老化后材料强度也是先上升后下降，但氙灯老化达到峰值的时间较短。热是导致聚酯玻璃钢颜色加深的主导因素，光是导致聚酯玻璃钢表面树脂龟裂和脱落的主导因素，热氧加速老化后，主链上的薄弱环节易受到氧气分子攻击生成烷氧自由基，烷氧自由基先形成 C—O 和 C=O，C=O 再经过氧化生成 O=C—O，最终表面基团主要为 C—O 和 O=C—O。氙灯加速老前期和热氧老化降解相似，最后以 O=C—O 基团的降解为主，并生成更多的自由基，引发更多分子链的降解。氙灯加速老化比热氧老化对聚酯玻璃钢的破坏更大，

填料降低了聚酯玻璃钢的表面光泽度和强度，延缓了热氧老化黄色指数的下降，但加快了氙灯老化黄色指数的下降。涂层降低了玻璃钢的强度，但能有效地阻挡水分和氧气对玻璃钢的渗入，延缓玻璃钢的老化。

聚酯玻璃钢西部大气环境曝露老化和室内加速老化具有相关性。武汉、江津、尉犁和拉萨曝露老化与氙灯和热氧加速老化的弯曲强度相关因子都为：36 和 2；而氙灯和热氧加速老化对 4 个地区曝露的拉伸强度的相关因子是相同的，分别为：12、12、12 和 3；剪切强度相关因子则分别为：30，3.33、24，2.67、36，4 和 30，3.33。氙灯老化较热氧老化的加速作用更快。

关键词：聚酯玻璃钢 西部大气环境曝露老化 人工加速老化 相关性 相关因子

## Abstract

More and more people pay attention to the aging of the glass fiber reinforced 191# unsaturated polyester composites(GFRP).This article carried out exposed aging and indoor accelerated aging of GFRP in jiangjin, wuhan, yuli and lasa. The morphologe, glossiness, yellowness index, weight loss and mechanical property were tested. The microstructure was analyzed by means of FT-IR, DMA and XPS. The difference of GFRP in different aging environment and the influence of filling compound and coating on age were studied. The relativity of GFRP between indoor and outdoor was researched.

The result showed that the colour of GFRP change from yellow to white. And glossiness decrease. Surface resin fall off. Grass microfibers were exposed. Strength firstly increase then decrease. The cure dominates in the early stage, and the degradation dominates in the later stage. The order of climated influence on age was as follow :humidity>temperature>irradiration. The order of aging degree of aging was as follow:jiangjin>wuhan>yuli>lasa. Polyester glass fiber become darken is mainly due to heat. Sunlight can lead to crack and drop of surface resin. Mechanical property after indoor accelerated aging firstly increase then decrease, but the risetime of xenon-arc exposure is shorter and the fall time is longer. The weakness of backbone was attacked by oxygen gas molecule to become alkane oxygen free radical. Alkane oxygen free radical firstly become C—O, C=O and C=O, and then become O=C—O. The surface groups were mainly composed of C—O and O=C—O. The early stage of xenon-arc aging is similar with the degradation of thermo-oxidative aging. Finally, the degradation of O=C—O dominates, and more radical lead to more degradation of backbone. Xenon-arc exposure is more destructive than thermo-oxidative aging in indoor accelerated aging.

Filling compound decrease the glossiness and mechanical property. The slowdown of yellow index was delayed for thermo-oxidative aging, but the slowdown of yellow index was accelerated for xenon-arc aging.The coating decrease the whole mechanical property, but hinder effectively penetration of water and oxygen into polyester, and prevent aging.

There is correlation between exposed aging and indoor accelerated aging for GFRP. The

correlation factor of bending strength between western exposed aging and thermal oxidative accelerated aging is 36 and 2 in wuhan, wuhan, yuli and lasa.; The four correlation factor of tensile strength between exposed aging and the other accelerated aging are equal, and The correlation factor is respectively 12, 12, 12 and 3; The correlation factor of shear strength is respectively 30 and 3.33, 24 and 2.67, 36 and 4, 30 and 3.33. Compared to thermo-oxidative aging, Xenon-arc exposure have more accelerated aging effect.

**Keywords:** Glass fiber reinforced 191# unsaturated polyester composite, Aged in the Western atmospheric,aged in the aritificial accelerated experiment, correlation, related factor

## 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
第 1 章 绪论 .....	- 1 -
1.1 前言 .....	- 1 -
1.1.1 聚酯玻璃钢概述 .....	- 2 -
1.1.2 聚酯玻璃钢大气老化的主要影响因子 .....	- 3 -
1.1.3 西部大气环境特点 .....	- 6 -
1.1.4 聚酯玻璃钢在西部环境下使用现状 .....	- 6 -
1.2 国内外研究现状 .....	- 7 -
1.2.1 玻璃钢老化实验方法 .....	- 8 -
1.2.2 玻璃钢老化表征方法 .....	- 12 -
1.2.3 玻璃钢老化相关性评价方法 .....	- 14 -
1.2.4 玻璃钢老化研究现状 .....	- 16 -
1.3 研究的的意义 .....	- 19 -
1.4 研究内容 .....	- 20 -
第 2 章 实验部分 .....	- 21 -
2.1 自然曝露实验条件 .....	- 21 -
2.2 加速老化试验条件 .....	- 21 -
2.3 试样的制备 .....	- 22 -
2.3.1 试验原材料 .....	- 22 -
2.3.2 聚酯 .....	- 22 -
2.3.3 聚酯玻璃钢 .....	- 23 -
2.3.4 含填料玻璃钢 .....	- 24 -
2.3.5 覆涂层玻璃钢 .....	- 24 -
2.4 试验方案 .....	- 24 -
2.4.1 自然暴露试验 .....	- 24 -
2.4.2 加速老化试验 .....	- 24 -
2.5 性能测试和评价方法 .....	- 25 -
2.5.1 表面形貌 .....	- 25 -
2.5.2 光泽度 .....	- 25 -
2.5.3 黄色指数(YI) .....	- 25 -
2.5.4 失重率 .....	- 25 -
2.5.5 力学性能 .....	- 26 -
2.5.6 傅里叶红外光谱 (FTIR) .....	- 27 -
2.5.7 动态力学性能 (DMA) .....	- 27 -
2.5.8 X 射线光电子能谱 (XPS) .....	- 27 -
2.6 实验装置及其检测仪器设备 .....	- 27 -
2.6.1 加速老化试验设备 .....	- 27 -
2.6.2 检测分析设备仪器 .....	- 28 -
第 3 章 聚酯玻璃钢曝露老化差异性 .....	- 29 -

3.1 各地区大气环境特征及其数据分析.....	29 -
3.2 表面形貌变化的差异.....	31 -
3.3 光泽度和黄色指数的差异.....	32 -
3.4 力学性能的差异.....	34 -
3.5 傅里叶红外光谱测试.....	36 -
3.6 动态力学性能.....	40 -
3.7 讨论.....	41 -
3.8 本章小结.....	42 -
第 4 章 聚酯玻璃钢加速老化差异性 .....	43 -
4.1 表面形貌的差异.....	43 -
4.2 光泽度和黄色指数的差异性.....	46 -
4.3 失重率的差异.....	48 -
4.4 力学性能的差异性.....	48 -
4.5 傅里叶红外光谱测试.....	50 -
4.6 动态力学性能.....	51 -
4.7 X 射线光电子能谱(XPS).....	52 -
4.8 讨论.....	55 -
4.9 本章小结.....	56 -
第 5 章 填料对聚酯玻璃钢老化影响 .....	57 -
5.1 填料对表面形貌的影响.....	57 -
5.2 填料对光泽度和黄色指数的影响.....	59 -
5.3 填料对力学性能的影响.....	60 -
5.4 讨论.....	62 -
5.5 本章小结.....	63 -
第 6 章 涂层对聚酯玻璃钢老化影响 .....	64 -
6.1 氙灯老化后玻璃钢力学性能变化.....	64 -
6.2 自然老化后玻璃钢力学性能变化.....	65 -
6.3 讨论.....	67 -
6.4 本章小结.....	67 -
第 7 章 聚酯玻璃钢室内外老化相关性 .....	68 -
7.1 聚酯玻璃钢室内外力学性能变化规律.....	68 -
7.1.1 聚酯玻璃钢室内外弯曲强度变化.....	68 -
7.1.2 聚酯玻璃钢室内外拉伸强度变化.....	69 -
7.1.3 聚酯玻璃钢室内外剪切强度变化.....	70 -
7.2 聚酯玻璃钢自然和加速老化机理.....	70 -
7.3 聚酯玻璃钢户外大气曝露与室内加速老化的相关性.....	71 -
7.3.1 聚酯玻璃钢户外大气曝露与氙灯加速老化的相关性.....	71 -
7.3.2 聚酯玻璃钢户外大气曝露与热氧加速老化的相关性.....	72 -
7.4 相关性评价.....	73 -
7.5 本章小结.....	74 -
第 8 章 结论与展望 .....	75 -
参考文献 .....	77 -
致谢 .....	82 -

## 第 1 章 绪论

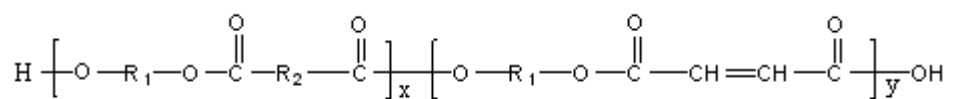
### 1.1 前言

1940 年, 美国的一家实验室的技术人员不小心将有催化剂的不饱和树脂倾倒在玻璃布上, 第二天发现固化后的这种复合的材料强度很高, 由此, 聚酯玻璃钢应运而生。在二次世界大战期间, 聚酯玻璃钢被广泛地制造成了飞机雷达罩、副油箱、飞机机翼、玻璃钢船和玻璃钢管材等军品。到了 70 年代末, 聚酯玻璃钢作为一种新型的材料逐步由军品进入国民经济建设和人民的日常生活中, 为大家所熟悉。由于其出色的比强度与比刚度以及灵活的可设计性等一系列优点, 在各方面都得到了的日益广泛的应用<sup>[1]</sup>。1999 年 3 月 22 日, 江泽民总书记提出实施西部大开发战略。经过 9 年多的深入开展, 聚酯玻璃钢制品已广泛应用西部开发的各项建设中, 如“西气东输”中部分使用的大型高分子管材、天然气瓶和冷却塔, 及其它日用产品等。为我国的西部建设发挥着其应有的作用, 成为西部建设中不可或缺的材料之一。但随着聚酯玻璃钢在西部的广泛使用, 同样也出现了很多特有的问题, 严重影响着玻璃钢的使用。其中玻璃钢在贮存和使用过程中因受内外因素的综合影响, 出现包括: 表面颜色的变化, 表面树脂的脱落, 力学性能等各项性能逐渐变坏, 而会使其性能逐渐变差, 导致最后丧失玻璃钢的使用价值, 即老化现象。经过几十年的研究发现, 玻璃钢老化问题是一个非常复杂的问题, 原因是聚酯玻璃钢与金属材料相比, 其本身的物理, 力学性能存在较大的分散性, 这种分散性受原材料(树脂体系, 增强纤维等)的分散性, 复合材料复杂的固化成型工艺, 如固化时间, 温度, 压力及后处理工艺, 树脂在增强纤维中的流动行为, 气泡, 空隙等诸多因素的影响。而随着聚酯玻璃钢的使用环境多样性, 环境中影响因素的复杂性, 均加剧了玻璃钢老化问题的复杂性。而玻璃钢老化问题的复杂性、聚酯玻璃钢老化机理的不明确、老化的主要影响因子作用机理及其相互间的协同作用的不确定, 以及玻璃钢实际使用寿命的不好预测性, 均不同程度地限制着玻璃钢的使用和发展。

### 1.1.1 聚酯玻璃钢概述

玻璃钢复合材料是一类采用高强度、高模量、脆性的玻璃纤维增强，以低强度、低模量、韧性的树脂为基体的聚合物基复合材料，其中基体主要有酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂等热固性树脂，以及聚酰胺、聚丙烯等热塑性树脂。原材料的可选择性、产品结构的可设计性、成型方法的多样性及产品的一次整体成型性是玻璃钢加工成型最突出的特点。不饱和聚酯玻璃钢是以玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂的复合材料，是目前应用最广泛、使用量最大的玻璃钢之一。

不饱和聚酯树脂是一种热固性树脂，一般是指分子链上具有不饱和键(如双键)的聚酯，由不饱和二元酸(酐)、饱和二元酸(酐)与二元醇或多元醇缩聚而成，并在缩聚反应结束后加入一定量的乙烯基类单体形成具有一定粘度的液体树脂。典型的不饱和聚酯具有下列结构：



式中  $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  分别代表二元醇及饱和二元酸中的二价烷基或芳基， $x$  和  $y$  表示聚合度。不饱和聚酯具有线型结构，故有时也叫线型不饱和聚酯。

191#不饱和聚酯是一种通用型不饱和聚酯树脂，一般是以邻苯二甲酸酐，顺丁烯二酸酐和丙二醇单体经缩合反应而成。加入到树脂中的乙烯基类单体用得最多的是苯乙烯，它既是稀释剂，又是交联剂。在应用时向液体树脂中加入引发剂、促进剂等可引发乙烯基单体和线形不饱和聚酯之间通过不饱和键加成反应，形成具有立体网状结构的树脂，用以成型聚酯和树脂基复合材料。不饱和聚酯具有有利的加工工艺条件，而且价格便宜；不饱和聚酯在加工固化时不排出水分或其它副产物，因而可用于常温常压力下成型各种制品，这是其它树脂所不可比拟的，因此是玻璃钢复合材料应用最多的树脂基体材料之一。本课题所用树脂也是 191#通用型不饱和聚酯。

玻璃纤维是不饱和聚酯玻璃钢复合材料的主要承载部分，起到增强骨架的作用。它可降低树脂的固化收缩率，提高复合材料的热变形温度及其他特殊的性能。而树脂通过固化将纤维增强材料粘结成一个整体，起到传递载荷的作用，并且赋

予复合材料各种优良的综合性能。不饱和聚酯玻璃钢普遍具有比强度和比钢度高、破损安全性好、抗疲劳性好、产品多样化及耐腐蚀性能优良等特点。可弥补一些金属材料的在耐腐蚀、耐疲劳和比强度低方面的不足，因而可以代替部分金属的使用，在我国的经济建设中发挥着越来越重要作用。

### 1.1.2 聚酯玻璃钢大气老化的主要影响因子

聚酯玻璃钢的大气老化的主要影响因子包括大气中的光、热、氧和水分。

#### (1) 光对聚酯玻璃钢的影响

太阳辐射出来的电磁波包含从X射线到远红外的连续光谱，其波长范围在0.7~10000nm之间。但在通过外空间和大气层(如臭氧层)后，290nm以下的紫外光和3000nm以上的红外光几乎全部被滤除，实际到达地面的太阳波谱为290~3000nm。由表1-1可见，照射到地表的太阳光中，大部分为可见光(400~800nm)和红外光(800~3000nm)，290~400nm的紫外线仅占约5%左右<sup>[2]</sup>。光的波长越短具有的能量越高，如表1-2所示，紫外线虽然只占太阳光的一小部分却具有足以打断聚合物中化学键的能量，通常聚合物的光降解主要是由这部分紫外光作用引起的<sup>[3]</sup>。同时，不同聚合物的光降解的敏感波长通常有所不同。

表1-1 到达地面的太阳光的组成

波长/nm	所占比例/%	波长/nm	所占比例/%
~290	0.0	480~600	21.9
290~320	2.0	600~1200	38.9
320~360	2.8	1200~2400	21.4
360~480	12.0	2400~4300	0.4

表1-2 太阳光紫外线的能量与聚合物中典型化学键的键能

光波长/nm	光能量/(kJ·E <sup>-1</sup> )	化学键	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
290	419	C—H	380~420
300	398	C—C	340~350
320	375	C—O	320~380
350	339	C—Cl	300~340
400	297	C—N	320~330

光化学反应是一门复杂的科学，但有 2 条规律可以确定：1) 只有能够被吸收的特定波长的光波才能对材料产生影响；2) 只有当吸收的能量足以破坏(或改变) 化学键时才能发生光化学反应。聚合物分子吸收光能后被激发到不稳定的电子激发态。它将会通过各种光物理和光化学过程消散激发能。尽管太阳光紫外线的能量足以打断聚合物中的化学键，但它们吸收紫外线并非总是导致光降解，因为激发态可以进行多种光物理过程消散激发能回到基态<sup>[4]</sup>：1) 发射荧光；2) 通过内部转换释放热能；3) 通过能量转移将激发能传递给其它分子。但是，激发态分子如果未能及时通过光物理过程消散激发能，它将可能发生化学反应。但聚合物的光降解量子产率不大，大多数在  $10^{-2}$ ~ $10^{-5}$  之间。与小分子的光化学情况相比，这个量子产率的数值是很小的。这说明聚合物体系能够有效地以无害的方式消散绝大部分的激发能。紫外线之所以能促使对聚酯玻璃钢老化，是因为树脂中含有能够吸收紫外线的发色团（分子结构中能够吸收光的那些基团、键或聚合过程中残留的少量的杂质），树脂材料吸收光后，便会引发材料的一系列的光物理及光化学反应。光降解和光交联是光化学反应的主要表现形式。由于树脂具有结构上的不均一性，亦即树脂中的发色基团的不均匀分布，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) 热对聚酯玻璃钢的影响

温度升高，分子的热运动加剧，容易使分子链发生断裂或产生自由基，自由基攻击临近高分子链，形成自由基链式反应，导致聚合物的降解，材料性能发生变化。温度降低，分子链的活动能力下降，分子链运动受阻。与力学性能密切相关的临界温度点有玻璃化温度  $T_g$ 、粘流温度  $T_f$  和融化温度  $T_m$ ，在临界温度附近改变温度会引起材料性能的变化。老化反应速度与温度的关系大体符合阿累尼乌斯方程： $k=A\exp(-E_a/RT)$ ，即温度升高，老化反应速率增大。而且，温度每升高  $10^\circ\text{C}$ ，光化学反应速度提高一倍<sup>[5]</sup>。因此，材料温度对老化过程有显著的影响。在阳光照射下，物体表面的温度一般比周围空气温度高得多；不同颜色的材料会达到不同的温度；而且背衬材料的导热性和热容量也会影响材料的曝露温度；昼夜和季节周期性变化等引起温度的变化都可能产生内应力，特别是对于由不同膨胀系数的材料组成的玻璃钢，受热时两种基材的收缩程度不同，在玻纤/树脂界面处很容易产生内应力而引起开裂和界面脱粘，玻璃钢的强度下降。

### (3) 氧对聚酯玻璃钢的影响

氧是引起高分子材料化学老化的主要因素之一。氧首先进攻高分子主链上的薄弱环节，如双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团或原子，形成高分子过氧自由基或过氧化物，然后在此部位引起主链的断裂<sup>[6]</sup>。氧在空气中总是存在的，当光和热等因素作用下使高分子的产生自由基时，氧与生成的自由基反应生成更多的高分子过氧自由基或过氧化物，加快了高分子材料的老化降解。氧和光、热等通常是共同作用，光和热促进了氧向树脂中渗透/扩散的速度，从而加速了高分子材料的光和热降解。高分子材料氧化后，分子量下降，玻璃化温度降低，物理性能变差。在某些易分解为自由基的引发剂或过渡金属元素存在情况下，有加剧氧化反应的趋势<sup>[7]</sup>。

### (4) 水分对玻璃钢的影响

在大气环境中，水对于高分子材料的作用表现为降水、潮湿、凝露等多种形式。降水能将材料表面的灰尘冲洗掉，使其受太阳光的照射更为充分，从而有利于光老化的进行。凝露形成的水膜，能够渗到材料的内部，使高分子材料体系内的某些水溶性物质、增塑剂和含亲水性基团的物质被水所溶解、抽提或吸收，从而逐步改变材料的物料组成和比例，加速材料的老化<sup>[8]</sup>。

玻璃钢的水解反应包括基体的水解、界面层的水解和纤维的水解。水解可使分子链发生断裂、玻纤/树脂界面破坏和脱粘，玻璃钢的性能发生变化。在大多数的不饱和聚酯基体中，相对薄弱的酯基易水解为一个羧基和羟基，尤其在酸性或碱性的环境中水解得到催化作用<sup>[9]</sup>。树脂的水解反应，也能使树脂发生二次交联，包括化学交联和物理交联。水使界面层树脂发生溶胀，而与玻璃纤维的溶胀程度差异性较大，在界面处产生沿纤维方向的内应力，使界面层发生应力开裂导致树脂和纤维发生脱粘。水与玻璃纤维相互作用的结果之一就是形成  $\text{OH}^-$ ，而使水呈碱性。聚酯基体在碱催化下将发生水解反应。

水引起的树脂开裂或玻纤/树脂界面脱粘，从而加速水分的进一步扩散，尤其在热和应力的作用下，渗透更加迅速。水渗透到树脂内使树脂溶胀塑化，基体大分子结构间距增大，刚性基团的活动性增加，因而使基体增塑，玻璃钢的强度下降，冲击韧性增大<sup>[10]</sup>。水分在材料内部的聚集使得周围的应力加大，从而产生屈服应力，导致银纹的出现，甚至开裂<sup>[11]</sup>。

水引起的老化过程中玻璃钢各相发生的可逆或不可逆变化可划分为物理变化（如树脂的塑化，链段的松弛和界面脱粘等）和化学变化（如树脂的后固化、水解等）。但并不是所有的性能变化都可用纯物理或纯化学的变化来区分，如  $T_g$  的变化，水分导致的应力开裂等，它们可能是物理和化学变化的综合结果。在其它因素的协同作用下，如光、热和氧存在的环境下，水解反应、水的塑化和玻纤/树脂界面脱粘得到进一步加速并且各反应变得更复杂。

### 1.1.3 西部大气环境特点

我国的西部地区包括的省级行政区为：四川、重庆、贵州、云南、西藏、陕西、青海、宁夏、新疆、甘肃、广西、内蒙古，面积约为 680 万平方公里，其地区地形、地貌复杂、气候多变，按环境因素及环境条件，大致可分为酸雨、沙漠、高原和热带雨林四大类典型大气环境。各类环境的大气腐蚀严酷性随环境类型的不同，对材料的腐蚀（老化）破坏特点也不一样。酸雨大气明显加剧了金属、金属保护性涂层、建筑材料等的腐蚀破坏。沙漠大气环境虽然干燥、少雨，但对于塔里木盆地的塔克拉玛干沙漠地区，由于空气尘降物中的盐类物质较高，不锈钢及金属的腐蚀破坏比东部的湿热、亚湿热城市大气反而严重。在高原的环境下，由于空气稀薄，气候干燥，生产和生活污染较少，太阳辐射所途经的大气路程又短，高分子材料受太阳光中紫外线的老化破坏明显是其显著特征。热带雨林大气环境的特点主要表现在光学仪器、皮革、织物、木材等的严重霉变。因此总的来说西部环境的严酷性主要表现在太阳紫外线辐射强、高寒及昼夜温差大、气候异常干燥、地面以及空气中的盐分高以及风沙天气频繁等方面<sup>[12]</sup>。

### 1.1.4 聚酯玻璃钢在西部环境下使用现状

高分子材料在自然环境中的老化失效，已严重影响了其在使用过程中的性能和使用寿命，使得各类工程设施和设备过早地受到损坏，给我们的生活和生产带来巨大的损失。据美国有关资料显示：约 30% 的预计使用寿命在 60 年的武器装备在仅仅使用了 25 年后其高分子材料就开始老化<sup>[13]</sup>，长期作业与高空环境中的预警机等飞行器由于受到高寒气候的影响，其关键高分子涂层的老化现象更加明显。

随着我国西部大开发不断的深入, 各类高分子材料大量使用于各项设施的建设中, 包括聚酯玻璃钢材料, 同样也受到西部特殊大气环境的腐蚀和老化。在科技部和国家自然科学基金委员会的支持下, 全国材料自然环境腐蚀网站对西部地区高分子材料的老化状况进行了初步的调查。从目前的调研结果来看, 高分子材料在西部特殊环境下使用普遍存在着快速老化的现象, 平均使用寿命比在东部地区使用短一半。在青海格尔木地区以及西藏拉萨地区, 塑料编织袋、尼龙绳使用半年, 就已经丧失了大部分力学性能; 西部地区的有机涂料很快粉化、变色, 老化特征十分明显; 在新疆塔里木盆地, 有的汽车方向盘在使用一年后, 就因开裂而不得不更换; 在新疆石河子地区, 建设兵团各团使用的节水灌溉管材及高分子薄膜 3 个月左右就已经出现了严重老化、降解, 造成土壤污染、土地板结现象, 致使粮食和经济作物的产量下降<sup>[14]</sup>。同样, 聚酯玻璃钢材料暴露于西部大气环境下, 也会出现机械强度下降、树脂颜色变黄、材料表面开裂、表面树脂脱落以及界面的脱粘等老化现象。这严重影响聚酯玻璃钢在西部建设上发挥其应有的作用, 也阻碍了聚酯玻璃钢材料在西部的使用和发展。

## 1.2 国内外研究现状

玻璃钢是人类最早开发和使用的纤维增强复合材料, 但至今也只有 70 年几年的历史。玻璃钢在各种环境下的使用寿命和经多年贮存后再使用是否安全可靠等问题在国外特别是一些发达国家受到普遍重视。随着玻璃钢在世界范围内广泛地使用, 各国对玻璃钢的老化问题也更加重视。有关加速老化的试验很多国家都在进行, 并取得了一定的成果。从大量的关于玻璃钢材料老化研究的资料中可以看出, 经济发达国家如美国、日本对玻璃钢老化的研究处于领先地位。尤其是美国对玻璃钢的老化问题的研究比我国要详细得多, 他们制定的关于玻璃钢老化的各类标准要比我国多而且要求也高。在老化研究的表征方法上, 国外也从基本的性能测试发展为更加先进的仪器分析, 例如: 热分析法、色谱/质谱分析法、正电子湮灭寿命谱法、核磁共振波谱法、拉曼光谱法<sup>[15-16]</sup>。我国也相继对老化研究的表征方法开展了一系列的研究工作。

世界各国在对玻璃钢的老化研究上, 大都是根据自己国家环境的特点以及各自的应用领域开展相关研究。研究的主要内容一般都包括下列几个方面<sup>[17-18]</sup>:

(1) 玻璃钢在不同的环境因素如大气、淡水、海水、霉菌、酸、碱及其它化学物质影响下所发生的物理化学变化。

(2) 为了满足使用要求，通过玻璃钢在不同环境下的长期和短期试验，对玻璃钢进行考核。

(3) 研究玻璃钢的防老化和延长使用寿命的措施。

(4) 研究玻璃钢加速老化试验方法，借以判断其使用效果。

### 1.2.1 玻璃钢老化实验方法

为评价玻璃钢的耐老化性能，逐渐形成了 2 类老化试验方法：一类是自然环境老化试验方法，即直接利用自然环境进行的老化试验；另一类是人工加速老化试验方法，即在实验室利用老化箱模拟自然环境条件的某些老化因素进行的老化试验。由于老化因素的多样性及老化机理的复杂性，自然老化无疑是最重要最可靠的老化试验方法。但是，由于自然老化周期相对较长，不同年份、季节、地区气候条件的差异性导致了试验结果的不可比性；而人工加速老化试验模拟强化了自然气候中的某些重要因素，如阳光、温度、湿度、降雨等，缩短了老化试验的周期，且由于试验条件的可控性，试验结果再现性强。人工老化作为自然老化的重要补充，正广泛运用于玻璃钢老化研究中。

#### (1) 自然环境老化

自然环境老化是利用自然大气环境条件或自然介质进行的老化。主要包括：大气老化、埋地老化、仓库存储老化，海水浸渍老化、水下埋藏老化等等。自然环境老化结果更符合实际、所需费用较低而已操作方便，是国内外广泛采用的方法。对于高分子材料来说应用的最多的还是自然气候曝晒老化。自然气候曝晒实验就是将试样放置于自然大气环境下曝晒，使其经受日光、温度、氧等气候因素的综合作用，通过测定其性能的变化来评价试样的耐候性。而自然环境老化又根据老化形式和时间的要求又分为直接曝露、间接曝露和自然加速老化。

##### 1) 直接曝露

这是最普通的一种自然气候老化方式，即将老化试样直接放置在自然环境中，尽可能地使实验条件与最终使用环境一致。目前我国关于直接自然气候曝晒的实验方法主要有光解性塑料户外曝露实验方法、涂层自然气候曝露试验方法和

塑料自然气候曝露试验方法。

## 2) 间接曝露

根据样品的实际使用环境,利用相关的工具,模拟出实际使用环境老化的一种老化方式,主要适用于不暴露在室外的产品和材料,其中主要包括:玻璃下的曝露老化和黑箱曝露老化。目前我国关于间接曝露的试验方法主要有硫化橡胶在玻璃下耐阳光曝露试验方法和塑料在玻璃板过滤后的日光下间接曝露试验方法。

## 3) 自然加速老化

自然气候加速老化是通过强化某些环境因素的方法来加速老化的试验。主要解决直接曝晒试验的周期长的问题,主要包括跟踪太阳反射聚能加速老化(EMMA)及在其基础上发展出来的老化方式,如玻璃框下跟踪太阳反射聚能加速老化(EMMAQUA)。但在制定自然环境加速老化和选择试验方法时,首先要考虑其模拟性的问题,即老化机理一致,在此基础上,再尽可能提高加速倍率。

虽然自然大气暴露能够最为真实的考察材料的老化情况,但是由于其老化所需要的时间长、耗费的研究经费多,因此人们不得不研究人工试验方法。模拟和强化自然气候中的某些重要因素,如阳光、温度、湿度等进行人工加速试验,以便在短时间里评价材料的性能,预测材料的使用寿命,探索老化机理和防老措施。

## (2) 人工加速老化

人工加速老化要求有较好的模拟性和一定的加速倍率。模拟性好能更好地反映出材料自然环境下老化的真实情况,即人工加速与自然老化相关性更好,试验结果更可靠。随着 40 年代人工气候箱的研制,人们就开始探索模拟的相关性并得出了许多相关性的关系式<sup>[19-23]</sup>。一般情况下,人工加速老化试验可以强化某一种主要老化因素的作用加大老化速率以缩短试验的周期来评价几种材料的好坏或大概的使用寿命,但要求在保证模拟性的基础上再去考虑加大老化试验的速率。而且,通常自然大气环境的曝露试验是制订人工试验方法和推断使用寿命的依据。因此,需要将户外自然气候老化试验和室内模拟的人工加速试验相结合,将宏观力学性能检测和微观结构分析手段相结合,在长期试验基础上,不断积累老化数据,发展数据库,建立典型材料在典型气候下的变化曲线和数学模型,不断修正和完善人工加速试验方法。从而达到快速、准确地探讨材料的老化规律、机理和预测材料的使用寿命的目的<sup>[24]</sup>。关于玻璃钢老化方法的研究,一般认为

采用加速老化试验是比较有益的,这样可以节省曝露时间,及早获得数据,以便对材料进行防老化改进。

人工加速老化试验主要有光源老化、热氧老化、湿热老化和其它老化。

### 1) 光源老化

实验室光源暴露试验因为可以在一个试验箱中同时模拟大气可见环境中的光、氧、热和降雨等因素,是目前较为常用的一种人工加速老化试验方法。在这些模拟因素中,又以光源最为重要。经验表明,阳光中引起高分子材料破坏的波长主要集中在紫外线及部分可见光。目前使用的人工光源都力图使在此波长区间内的能谱分布曲线与太阳光谱接近,模拟性和加速倍率是选择人工光源的主要依据。国际标准化组织(ISO)中与高分子材料相关的各技术委员会主要推荐使用氙弧灯、阳光型碳弧灯、荧光紫外灯三种光源。

① 氙弧灯 目前认为,已知的人工光源中氙弧灯的光谱能量分布与阳光中紫外、可见光部分最相似。通过选择合适的滤光片,可以滤去大部分到达地面阳光中存在的短波辐射。氙灯在 1000~1200 nm 近红外区存在很强的辐射峰,会产生大量的热。因此,须选择合适的冷却装置带走这部分能量。目前,市面上氙灯老化试验装置有两种冷却方式:水冷式和风冷式。一般来说,水冷式氙灯装置冷却效果要优于风冷式,同时结构也较为复杂,价格也比较昂贵。由于氙灯紫外线部分能量较另两种光源增加较少,在加速倍率方面是最低的。

② 荧光紫外灯 从理论上说,300~400 nm 的短波能量是引起老化的主要因素,如果增加这部分能量,就能达到快速试验的效果。荧光紫外灯的光谱分布主要集中在紫外光部分,因此可以达到较高的加速倍率。然而,荧光紫外灯不仅使自然日光中的紫外线能量增加,同时还有在地球表面测量时自然日光中没有的辐射能量,而这部分能量会引起非自然的破坏。另外荧光光源除了很窄的水银光谱线外,没有高于 375 nm 的波长,这样对较长波长的 UV 能量敏感的材料就不会出现暴晒在自然日光下那样变化。由于这些固有缺陷会导致得出不可靠的结果,因此荧光紫外灯的模拟性较差。但是,由于它的加速倍率高,通过选择合适型号的灯管可实现对特定材料的快速筛选。

③ 阳光型碳弧灯 阳光型碳弧灯目前我国应用得较少,但它在日本是广泛使用的光源,大部分 JIS 标准都采用阳光型碳弧灯。我国许多与日本合资的汽车

企业仍推荐使用这种光源。阳光型碳弧灯光谱能量分布也较接近于太阳光,但在 370~390 nm 紫外线集中加强,模拟性不及氙灯,加速倍率介于氙灯及紫外灯之间<sup>[25]</sup>。

实验室光源曝露试验方法是由于快速评价塑料耐候性的需求而发展起来的,虽然因环境条件与实验室光源曝露试验方法存在较大差异,可能会降低加速试验与实际应用的相关程度,但是人们仍然广泛使用其作为评估塑料材料及制品耐候性的一种快速方法。随着实验室加速试验与环境试验相关性研究的发展,实验室光源曝露设备的进一步完善,塑料实验室光源曝露试验也将会日益完善。

## 2) 热氧老化

热氧老化是反映材料高温环境下耐候性的一种主要方法,是一项比较成熟的人工加速试验方法。通过加热控制试验箱的恒定温度或交变温度,同时向箱体内连续输入空气,以考察热和氧对材料老化的影响。通常根据材料的使用要求和实验目的确定实验温度。温度上限可根据有关技术规范确定,一般对于热塑性材料应低于其维卡软化点,对于热固性材料应低于其热变形温度,或者选取不致造成试样分解或明显变形的温度。主要实验方法有塑料热空气曝露实验方法、硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热实验及漆膜耐热性测定法。

## 3) 湿热老化

在大气环境下,温度(热)和湿度(水)是客观存在的因素,有些高分子材料是在高温高湿的环境下存储、运输和使用。人工加速湿热老化试验一般有 2 种方法:一种是采用恒温恒湿方法试验,另一种是采用交变温湿度循环方法试验。恒温恒湿试验条件比较简单,一般选取库存条件的上限值(温度 35℃,相对湿度 80%)进行试验;交变温湿度循环试验条件比较复杂,但试验效果比较好,一般循环条件采用 24h 变化 1 个周期,每个周期分 4 个阶段,如:温湿度升高阶段(一般要求升温到 40℃,湿度 95%)、保持阶段、降低阶段及低温低湿阶段。

## 4) 其它老化

其它老化是根据材料的实际使用环境特殊的特点,强化某些特殊的环境因素来模拟材料的实际使用老化。主要包括臭氧老化、盐雾老化、低温老化和耐霉菌老化。

臭氧老化试验主要用于橡胶老化的研究。臭氧在大气中的含量很少,却是橡

胶龟裂的主要因素。通过模拟和强化大气中的臭氧条件,研究臭氧对橡胶的作用规律,快速鉴定和评价橡胶抗臭氧老化性能与抗臭氧剂防护效能,进而采取有效的防老化措施,以提高橡胶制品的使用寿命。

盐雾试验主要用于模拟海洋大气环境下高分子材料的耐老化性能。海洋大气环境具有湿热的特点,含有NaCl等多种盐分对高分子材料具有腐蚀的性能。当盐雾的微粒沉降附着在材料的表面上,便迅速吸潮溶解成氯化物的水溶液,在一定的温湿度条件下,溶液中的氯离子通过材料的微孔逐步渗透到内部,引起高分子材料的老化或金属的腐蚀。

低温老化试验可以鉴定材料的低温储存特性或材料的耐寒性。聚合物的耐寒性是指它抵抗低温引起性能变化的能力。环境温度达到某一低温区域,聚合物会脆化,材料的物理性能或化学性能变差。如汽车轮胎和窗玻璃在北方寒冷的气候环境下的使用情况等。

耐霉菌老化试验是为了评价材料在环境下的长霉程度。霉菌是一种微生物,其新陈代谢的排泄物(有机酸)会导致材料的失效。常采用霉菌老化试验箱试验,该试验箱是在一定的温湿度条件下通过培养真菌来试验高分子材料产品的抗菌老化能力。主要应用于可降解塑料的降解性能研究。

### 1.2.2 玻璃钢老化表征方法

评价玻璃钢的老化性能有很多方法,从理论上讲,凡是在曝露老化过程中发生变化并可以测量的性能,都可作为老化性能表征方法。凡在实际试验和应用中,应选择对玻璃钢应用最适宜及变化较敏感的一种或几种性能作为对玻璃钢的老化表征。玻璃钢的老化表征一般可分为以下几类:

#### (1) 外观变化分析

玻璃钢老化后容易出现发黄、失光等现象。因而对玻璃钢进行光学测试是分析材料老化的又一有效方法。通常采用色差、光泽度及透光率等来表征材料老化的发黄、失光及透光性能。将表观形貌测试和正交试验相结合能够节约实验时间及研究经费。

黄色指数的测定是近年来国内玻璃钢老化常用的评定方法。测量黄色指数的标准方法最早的是美国材料试验协会1970年制订、1977年重新确认的ASTM D

925—70 (77): 塑料黄色指数标准试验方法。我国于1980年参照ASTMD1925编订了国家标准(塑料黄色指数试验方法), 并于1988年重新确认, 即GB2409—80(88)。因而对材料老化发黄、失光等性能可以进行数字化的精确表征<sup>[26]</sup>。

扫描电镜通常应用于材料老化后表面形貌的变化的直观表征。扫描电镜可直观表征玻璃钢老化后表面出现试样发生局部粉化、斑点、龟裂、起泡及变形等外观的变化。

X射线光电子能谱(XPS)是一种有效的表面分析方法<sup>[27]</sup>, 它不仅可以提供由于光老化前后元素组成和含量, 而且可以给出元素价态等状态结构、化学键、电荷分布等信息。XPS用于固体材料分析具有的优点还在于: ①样品用量小; ②不需要进行样品前处理; ③分析速度快; ④分析范围广, 可以对原子序数3-92的元素进行定性和定量分析; ⑤可以给出元素化学态信息, 进而可以分析出化合物组成。

## (2) 力学性能评价

材料在工程结构上的应用, 必然会涉及到强度, 因而必然要研究其力学性能, 材料的力学性能是评价材料在形变和破坏情况下的重要指标。由于玻璃钢在工程结构中应用广泛, 因此力学性能是玻璃钢性能的主要指标之一, 主要包括拉伸强度、弯曲强度及剪切强度等。世界主要工业国家都先后制定了自己的力学试验标准, 如美国国家标准ANSI/ASTM A264—63、A263—77、A265—77, 前苏联国家标准TOCT10885—64; 日本国家标准JISG3606—1986, 近年来我国也制定了相应的国标, 如GB/T 6396—1986、GB/T 8547—1987。这些标准的内容基本上是一致的<sup>[28]</sup>。

## (3) 微观分析的评价

由于材料的宏观性能的变化是由微观结构的变化所引起, 只有微观结构变化到一定程度才会反映到宏观性能上来, 因此在研究材料的老化过程中, 除了用某些宏观物理力学性能作为表征方法以外, 更应该采用一些微观分析方法来表征。特别是在建立人工加速老化和大气老化之间的相关模型时, 微观分析方法就显得更为重要了。目前运用的比较多的是红外光谱(FTIR)、动态力学性能(DMA)、热重分析(TGA)、差热分析(DTA)、示差扫描量热法(DSC)、热机械分析(TMA)和裂解气相色谱(PGC)等。

#### (4) 电性能测试

复合材料老化后会发生分子链断裂或交联,链结构或侧基的改变,超分子结构以及组成的变化等,将产生荷电质点或影响了电荷的传输(吸收电流、传导电流),因此测定高分子材料的介电常数和介电损耗角正切值,有助于研究材料老化过程中偶极极化(偶极的生成或改变、分子间及分子内作用力的变化、热运动特性),以及分子结构的变化等等。例如,对于电绝缘材料如电线、电缆等,常采用体积电阻率、介电强度、介电损耗等电性能为指标,测定高分子材料老化过程中的电流-时间关系或电阻率-温度关系的变化,有可能间接地判断其老化程度。但是由于玻璃钢导电性能比较弱,即使是老化也很少能导电,因此此方法在国内外应用比较少。

### 1.2.3 玻璃钢老化相关性评价方法

玻璃钢的自然大气曝露与人工加速试验相关性的研究工作,一致是国内外从事玻璃钢老化研究人员一致关注的热点问题。自然大气曝露老化试验能真实反映各种环境因素对玻璃钢的影响,但它的实验周期太长,气候条件的不稳定;人工加速老化可以在较短的时间内获得实验结果,且实验条件可严格控制,实验的重现性较好。而当前材料的迅速发展,生产和使用部门迫切地希望能对材料的耐久性呢刚做出较快的评价,甚至是使用寿命的预估。为了评价玻璃钢室内外老化的相关性,科研人员采用了多种数学方法对其进行评价。其中主要的数学评价方法为以下几种:

#### (1) 相关分析方法

常规的相关分析方法只是研究两个变量之间的关系,典型相关分析研究的是两组变量间的关系方法。具体分析方法是把两组变量分别组合成两个综合指标,当他们之间的互相关系达到最大值时的综合指标即为典型变量,典型变量间的相关系数成为典型相关系数<sup>[29]</sup>。一般在计算当中可以使用STATSOFT软件公司开发的STATISTICA for Windows 4.0统计软件包中的典型相关分析程序。

#### (2) 灰色关联方法

灰色系统理论是由我国邓聚龙先生与1982年创立的,是近年来蓬勃发展的一门新型理论<sup>[30]</sup>。灰色系统理论的研究内容包括灰色建模、灰色预测、灰色关联

分析、灰色决策和灰色控制等。自然界中除了极少数的系统为纯粹的白色系统或黑色系统外,大部分系统为灰色系统。因此灰色理论一诞生就获得了广泛的应用。而应用在相关性评价的主要是灰色关联方法。灰色关联分析方法是从不完整的信息中,对所研究的各因素通过一定的数据处理,在随机的因素序列中找出它们的关联性,得到主要影响因素。它根据因素间的发展趋势的相似或相异程度来衡量因素间接近的程度。它的优点是对样本量的多少没有太高的要求,分析时也不需要找典型的分布规律,且分析规律一般与定性分析相吻合<sup>[31]</sup>。其中关联度反应的是因素间关系的密切程度,根据关联度的大小排列就可以看出子因素对母因素的影响程度。

### (3) 模糊数学方法

1965年美国计算机与控制论专家L.A.Zadeh提出了“模糊集合”的概念<sup>[32]</sup>,给出了模糊现象在定量描绘和分析运算的方法,为描述模糊现象提供了数学依据。从此模糊数学逐渐引起了人们的重视,作为一门新兴学科和技术几乎渗透到了所有的领域,主要应用包括:模糊综合评判、模糊优化设计、模糊决策、模糊模式识别与聚类分析、模糊控制等方面<sup>[33]</sup>。而用于相关性评价的主要是模糊综合评价。模糊数学综合评价是将评判的事物称为评价对象,评价的结果的模糊集合称为评价集,影响评价结果的所有因素构成的集合称为因素集。通过不同层次的因素,进行不同层次的综合评判,逐渐汇总成最终的评判结果。

### (4) 神经网络

神经网络是有着广阔应用前景的一门交叉科学<sup>[34]</sup>。神经网络的优点是非线性、分布式储存、容错性、大规模平行处理和强大的计算能力,是功能很强、效率很高的信息处理系统,在计算机上编程所构造的神经网络,只有通过训练才能解决问题。按照学习方式的不同可将神经网络分为有监督模式和无监督模式,前者是指网络首先在一定数量的一致样本的监督下进行训练学习得到相应的规律,然后通过模型对未知样本进行处理,常用于预测和模式识别;后者是在没有监督模式存在的条件下,通过对未知样本进行处理总结其内在规律。常用于分类,根据构造形式的不同,神经网络的模型种类有:Hopfield网络模型、BP网络模型、ART模型及Bertymen机等<sup>[35]</sup>。目前应用的最广泛的是神经网络模型是BP模型,即误差反向传播模型。

### 1.2.4 玻璃钢老化研究现状

美国自从 1960 年以来,相继制造了“民兵”、“北极星”、“海神”号等导弹的玻璃钢发动机壳体,因而不得不研究玻璃钢在大气中的老化问题。美国、英国和日本又都用玻璃钢制造了潜水艇和各种船舶,对玻璃钢在海水和潮湿环境中的使用寿命十分重视。原苏联用玻璃钢制造了飞机、火箭、船舶等,使用的地方从亚热带一直到寒冷的北极圈,从而提出了在太阳光和温湿度作用下玻璃钢性能的变化问题。而我国则在第一个五年计划期间就开展了大气老化试验的工作,在 60 年代得到了发展。机械部首先在广州和海南岛等地建立了曝晒试验站,开展大气老化试验工作。化工部在 1958 年组织过全国涂料天然曝晒网,并于 1960 年在广州建立了专业的老化研究所,逐步系统地开展老化试验研究。1963 年建材系统正式成立玻璃钢老化组,而为了适应东部发展的需要,我国各材料老化研究所、单位主要开展的是东部环境下的玻璃钢老化试验研究<sup>[24,36-40]</sup>,四十多年来我国最早研究玻璃钢老化性能的主要品种为环氧类、聚酯类和酚醛类玻璃钢,介质有大气和水,外部条件为温度和紫外线。近些年玻璃钢又在人造地球卫星和电视卫星等方面获得应用,对其在真空中和高低温交变条件下的老化又引起了全世界各国的重视。

#### (1) 单环境因子对老化的影响

L.Monney<sup>[41-43]</sup>在法国东北部和东南部两地气候环境下做了有关环氧树脂基复合材料的自然老化研究,并在实验室用氙弧光模拟太阳光谱做了人工对比实验,用SEM和系统显影器测试材料的三维轮廓及外观变化,对树脂基体材料形态学变化进行定量研究。证实有机基体在老化初期老化速率几乎为零,从光氧化反应开始后逐渐增加达到一恒定值。树脂基体老化与累计辐照能量之间呈线形关系。徐亨萼等<sup>[44]</sup>在不同气候环境下的哈尔滨、南京和广州三地对189#不饱和聚酯玻璃钢进行10年大气老化,发现三地玻璃钢的拉伸强度的保持率分别为69%、46%和35%,认为湿热环境是破坏玻璃钢的主要因素。张琦和黄故<sup>[45]</sup>通过对不饱和聚酯树脂/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现下降趋势,紫外线是一个重要的老化因素。

#### (2) 老化对玻璃钢力学性能的影响

研究玻璃钢在高温下的破坏特性，如在沸水里进行玻璃钢应力断裂试验，表明其抗弯曲强度要比没有加应力曝晒时强度低得多。Morgan R L<sup>[46]</sup>提供了在 23℃ 常温下经受 10000h 的曝晒试验资料表明，玻璃钢应力断裂强度和时间对数呈线性关系，并指出通过很短时间曝晒，能够预测到长期使用情况（20 年），聚酯玻璃钢使用 20 年后的弯曲强度大约为 63MPa，短期强度为 105MPa。即试验 20 年后的弯曲应力值是短期极限强度的 25%-60%。上海玻璃钢研究所自 1972 年以来 30 多年的时间里对玻璃钢东部沿海地区的自然气候老化和浸水老化试验进行了研究<sup>[47]</sup>，试验得出在 10 年的时间里玻璃钢的气泡未明显出现，力学性能也没有明显下降。在第 20 年里才有明显的气泡和力学性能下降的现象。大气曝晒老化后玻璃钢表层会发生明显光泽减退和颜色减退的现象，但外观变化只限于树脂表层。研究还表明，玻璃布表面经化学处理剂处理后的玻璃钢经 20 年大气暴露后，其弯曲性能未见明显下降，但未经化学处理剂处理过的 307# 聚酯玻璃钢弯曲强度保留率则为 60%。

### (3) 老化机理的探究

Dionysis E. Mouzakis<sup>[48]</sup>通过自建的加速老化试验箱考察了温度、湿度和紫外光的综合因素对材料老化的影响。通过对力学性能和动态力学性能的比较分析认为，老化初期力学性能变化不明显，而通过动态力学性能分析能更清晰地得到老化后性能变化的信息。动态力学分析表明玻璃钢老化后其树脂基体发生了不可逆的硬化，认为主要是由温度和光引起树脂的后固化以及小分子的挥发引起的。胡萍，刘佐民等<sup>[49]</sup>等通过测定聚丙烯的熔融指数和拉伸强度，利用 SEM 和 XPS 观察和分析 PP 表面形貌、表面官能团的类型，发现在 120℃ 热老化试验条件下，随着时间的延长，熔融指数逐渐增大，拉伸强度及其断裂伸长率逐渐降低。说明分子量在逐渐降低，发生了热氧化降解。O=C-O 是 PP 热氧老化的标志。

### (4) 加速老化和自然老化相关性的研究

许凤和等<sup>[50]</sup>通过提出用年积温度和年积温度当量、年积湿度和年积湿度当量、年紫外光总辐照量和年紫外光当量表述一个地区一年中的气候条件。用于不同地区大气老化或使用老化的比较和计算，建立加速老化和大气老化（使用老化）环境条件之间的当量关系。胡行俊<sup>[51]</sup>通过研究 PP 光氧老化指出在 PP 光氧老化过程中羟基含量随老化时间的增加而增加，可以选取羟基指数来表征 PP 材料光

氧老化程度,准确可靠。并建立人工(氙灯)加速试验过程中羟基指数变化与试样所接受的紫外辐射累计能量值之间的关联性,得到线性回归方程式,相关系数  $r$  都在 0.9 以上。候玉林等<sup>[52]</sup>PMMA 人工加速老化的机理和自然老化的机理保持一致的原则下,导出 PMMA 在应力作用下,其疲劳寿命与所接受的太阳光紫外总辐照量及作用在其应力之间的关系式,用于估算在不同自然老化时期和在不同疲劳寿命下的疲劳强度下降率或疲劳强度。袁端才等<sup>[53]</sup>通过推进剂加速老化试验,得到改推进剂延伸率随贮存时间的变化规律,应用三维粘弹性有限元分析方法,对发动机贮存一定时间后直接点火发射过程进行数值仿真,从中得到药柱在点火增压和轴向过载联合作用下最大 Von Mises 应变随贮存时间的变化规律;将推进剂的延伸率与推进剂药柱最大 Von Mises 应变进行对比,利用结构完整性评估准则,得到发动机的贮存寿命。孔德英等<sup>[54-55]</sup>应用灰色理论的 GM(1,1)模型建立了我国各海域各区带碳钢、低合金钢的腐蚀深度和时间变化规律的灰色模型,用于预测碳钢、低合金钢的长期腐蚀深度。研究表明,灰色模型比一般的拟合模型更适合海水腐蚀规律。GM(1,1)模型既可用于分析平均腐蚀深度,又可用于局部腐蚀,甚至分析最大孔蚀深度也得到较好的精度。汪轩义等<sup>[56]</sup>应用模式识别技术,通过对影响金属大气腐蚀主要因素的聚类分析,初步研究了运用典型地区金属大气腐蚀数据预测和评价有关地区的大气环境腐蚀性。对华中地区武汉钢厂的金属大气腐蚀进行腐蚀预测,通过计算得到 A3 钢当置信度为 0.95 时在该地区第 8 年的腐蚀速率预测范围和实测结果相当吻合。郭稚弧等<sup>[57]</sup>利用人工神经网络从已有的土壤腐蚀实验数据中,通过训练求得土壤的理化性能与碳钢在土壤中的腐蚀速率之间的非线性关系,从而可以利用土壤的理化性能预测碳钢在土壤中的腐蚀速度。采用的神经网络结果为 5-8-1 形式, BP 算法,结果表明含水量和  $Cl^-$  含量是影响碳钢土壤腐蚀的主要因素。同时进一步引入时间因素,利用人工神经网络预测任一时间金属在土壤中的腐蚀速率<sup>[58]</sup>。蔡建平等<sup>[59]</sup>应用人工神经网络从已有的大气腐蚀数据中求得气象因素、冶金因素与碳钢、低合金钢的大气腐蚀之间的关系,从而预测大气腐蚀,并探讨具体条件下部分因素对大气腐蚀的影响。采用 BP 算法构造前向多层神经网络,网络结构为 12-8-2。输入我国大气腐蚀试验站的环境数据和部分典型材料数据,得到腐蚀深度  $D=At^n$  的与  $t$  年的预测关系式。孔德英等<sup>[60]</sup>根据金属海水腐蚀的特征,运用人工神经网络技

术分析碳钢、低合金钢海水腐蚀数据，建立了碳钢、低合金钢的腐蚀速率与合金成分及海水因素间的神经网络模型，可用于预测新钢种在其它海域中的腐蚀速率，并用所建模型分析了合金元素对腐蚀速率的影响。戴明安等<sup>[61]</sup>运用人工神经网络预测对青岛、舟山、厦门和榆林 4 个腐蚀站的海水环境因素和 A3 钢海水全浸和潮差的 1 年腐蚀数据进行训练建立预测模型，根据该模型对 A3 钢在湛江的海水平均腐蚀和局部腐蚀做出预测，结果很吻合。

虽然在玻璃钢老化方面的研究取得了一些进展，但我国老化研究还是相对于美国、日本、俄罗斯等科技发达国家比较落后的，我国老化研究中的介质主要是大气和水。试验考察的因素比较单一，综合因素研究较少。研究主要侧重于玻璃钢宏观的变化，如热学、力学等方面，但很少从微观的角度较明确地阐述玻璃钢老化性能变化规律。在 20 世纪八九十年代开展的国内玻璃钢十年老化试验中，才基本摸清了影响玻璃钢老化的主要因素是阳光中的紫外线，而紫外线如何影响、影响过程与影响规律没有阐述。随着高性能的碳纤维增强环氧树脂复合材料在航空领域应用，我国航空界对碳纤维增强环氧树脂复合材料进行了一定的研究<sup>[62-63]</sup>，相应地带动了我国材料老化的研究。总体上我国材料老化研究内容大致和美国、日本相类似。但是我国的国研究起步晚，研究文献相对较少，同发达国家相比还存在着很大的差距，主要表现为：研究手段比较单一，仪器设备比较落后；研究内容比较单一，老化行为和规律研究较多，微观机理研究较少；老化规律研究中单一因素研究较多，而多因素研究较少；研究结果比较分散，并存在较大争议，不能为工程建设提供可靠的参考。

### 1.3 研究的目的是和意义

我国是个疆域辽阔的大国，区域经济发展不平衡是我国的一项基本国情。党和国家历来十分重视协调我国东、中、西部地区的经济发展。为了加快西部地区的经济发展，2003 年 3 月 5 日，在九届全国人大三次会议上，我国政府郑重宣布西部大开发战略正式进入实施阶段。

在这种前提下，玻璃纤维增强复合材料（玻璃钢）由于其优异的性能将会在西部开发的各项设施建设中广泛应用，但我国西部环境的气候恶劣，特别是对高分子材料致命的紫外线辐射强度非常大（在高原地区紫外线的辐射能量占总辐射

的 20%~25%，而在上海地区仅占 15% 以下），玻璃钢在这样的环境下使用将会严重缩短其使用寿命，使各类工程设备过早受到破坏，带来严重的经济损失。另外由于历史地理原因，以前基本上没有开展西部地区不饱和聚酯玻璃钢的环境腐蚀和老化研究，况且玻璃钢材料在这些西部环境中的老化情况和我国中东部地区有着明显的不同，同时加上老化数据缺乏，老化机理不明，模拟加速试验的缺失，预测手段的落后，所以并不能有效地为西部建设用材提供科学依据。因此，在国家自然科学基金的支持下，研究聚酯玻璃钢在西部典型环境下的老化规律，积累快速老化数据，确定影响其快速老化的主要环境因子，开展西部典型环境中玻璃纤维增强材料老化失效的机理与防护研究，建立自然老化和实验室加速老化间相关性，尽快填补我国在这一研究领域的空白，是材料科技可持续发展和西部大开发国家目标的共同需求，同时也为合理使用和制定有效的防控措施提供可靠的依据，对国防和西部建设将具有重要的意义。

## 1.4 研究内容

- (1) 玻璃钢西部不同大气环境下老化差异性研究；
- (2) 玻璃钢氙灯和热氧加速老化差异性研究；
- (3) 填料对玻璃钢老化的影响；
- (4) 涂层对玻璃钢老化的影响；
- (5) 初步探究玻璃钢室内外老化的相关性。

## 第 2 章 实验部分

### 2.1 自然曝露实验条件

自然曝露实验地点选择了西部的拉萨、江津和尉犁 3 个国家曝晒场。另外还选择武汉（中部）国家曝晒场进行对比。平均基本参数见表 2-1。并按照塑料自然气候曝露实验方法（GB/T 3681-2000）进行自然曝露老化。

表 2-1 自然曝晒地点大气环境基本参数表

地点	气候类型	年均气温/°C	年平均日照量/h	年均湿度/%
拉萨	温带季风气候	7.4	3750	46
江津	亚热带湿润工业气候	17.9	1312	81
尉犁	沙漠气候	11.0	1238	47
武汉	亚热带湿润区城市气候	16.8	1640	75

### 2.2 加速老化试验条件

人工气候加速老化试验，采用了氙灯老化和热氧老化 2 种老化方法。

(1) 氙灯老化参数选择：(GB/T16422.2—1999)

#### 1) 模拟光源

光源的选择十分重要，因为它是人工气候曝露试验最主要的因素。氙弧灯(简称氙灯)分光辐照度的分布是现用人工光源中模拟性最好的，因此用其作为加速光源是很理想。氙灯功率为  $6\pm 0.2$  kW；氙灯光谱波长范围从 270nm 以上的短波紫外区经可见区直到红外区。辐射强度为  $1000\pm 200$  W/m<sup>2</sup>，连续光照并转动转鼓。

#### 2) 模拟温度

试验温度通常采用气候箱的黑板温度及白板温度来表示。黑板温度表示黑色试样表面可能达到的最高温度，白板温度表示气候箱中的空气温度。黑板温度的选择，以材料在使用环境中材料表面的最高温度为依据，比其稍高一些，常选 63℃ 左右。空气温度的选择，以材料使用环境最高气温为依据，比其稍高一些，常选 50℃ 左右。

#### 3) 模拟相对湿度

相对湿度的选择以材料在使用环境当地年平均相对湿度为依据，在西部通常的相对湿度在35~45%范围内，因此设置喷水周期为18min/ 102min（喷水时间/不喷水时间）以使得实验能更好的模拟西部环境。

## (2) 热氧老化参数选择（GB/T7141-2008）

热氧老化参数一般为温度的选择，设定温度为70℃；温度波动度为±1℃，温度均匀性，温度分布的偏差应≤1℃；平均风速：0.5m/s，允许偏差为±20%；换气率：50次/h。

## 2.3 试样的制备

### 2.3.1 试验原材料

试验的主要原材料如表2-2

表2-2 实验主要原材料

材料	备注	生产厂家
中碱玻璃布	平纹布	江西高安玻璃纤维布厂
191#不饱和聚酯树脂	工业级	上海化学试剂公司
过氧化环己酮	工业级	上海化学试剂公司
环烷酸钴	工业级	上海化学试剂公司
滑石粉	通用型	南昌德海有限公司
聚氨酯涂料	工业级	上海化学试剂公司

### 2.3.2 聚酯

按 GB/T 2567—1995《树脂浇注体性能试验方法第二部分》制备试样。

#### (1) 模具准备

将无机玻璃板加工成一定的尺寸，在玻璃板上贴一层平整塑料薄膜，用 U 型橡胶垫片垫于两玻璃板间的边缘处，用夹子将玻璃板夹紧固定，低温烘干备用。

#### (2) 树脂配制

按表 2-3 的比例配制，先将促进剂与不饱和聚酯树脂混合均匀，然后再加入引发剂匀速搅拌 10~15min。

### (3) 浇注成型

将配制好的树脂沿着玻璃板的边缘缓慢倒入模具腔内。控制好搅拌和浇注的速度，避免气泡产生。

### (4) 常温固化和脱模。

常温下固化 1~2d 后再脱模，脱模后需常温下放置 1~2 周才能进行老化试验。

表2-3 不饱和聚酯固化成型配方

组分	体积分数/%
191#不饱和聚酯树脂	100
引发剂(过氧化环己酮)	1~2
促进剂(环烷酸钴)	0.5~1

## 2.3.3 聚酯玻璃钢

按 GB 1446—2005 《纤维增强塑料性能试验方法总则第一部》制备试样，树脂配方按表 2-3，采用手糊成型制备玻璃钢。

### (1) 前期准备

选择通风、清洁而宽敞的环境进行玻璃钢手糊成型。在无机玻璃板上平整地覆盖一层塑料布。按含胶量预算玻璃布用量、层数和树脂的用量，裁剪玻璃布，准备树脂。

### (2) 树脂配制

同 2.3.2 中步骤 2。

### (3) 玻璃钢成型

用毛刷匀速、均匀地在塑料布上涂覆配好的树脂。然后铺上一层无碱玻璃布。用毛刷压平玻璃布，使树脂溶液充分浸润玻璃布，排除气泡。依次涂刷树脂溶液和铺覆纤维布。成型完毕后用玻璃板加压。控制好树脂涂覆的时间、均匀性和浸润性。控制纤维布层数和玻璃钢板厚度。树脂质量分数控制在 50% 左右。

### (4) 固化脱模

常温固化需一至两天后可进行脱模。脱模后修理毛边，制成试样。

### 2.3.4 含填料玻璃钢

同玻璃钢成型制备的步骤 1-4 相同。在步骤 2 中配置树脂时加入占树脂质量分数 5% 的滑石粉填料。

### 2.3.5 覆涂层玻璃钢

先对玻璃钢和含填料玻璃钢表面进行清理，待干燥后，在其表面喷涂聚氨酯涂料，并保持涂层表面平整均匀，涂层厚度为 0.1-0.15mm。

## 2.4 试验方案

### 2.4.1 自然暴露试验

按 GB3681—2000《塑料自然气候暴露试验方法》进行自然暴露实验。

- (1) 种类：聚酯、玻璃钢和覆涂层玻璃钢。
- (2) 数量：规格为 180 mm×200 mm×4 mm 的聚酯试样 7 块，规格为 200 mm×200 mm×4 mm 的玻璃钢试样 7 块，规格为 200mm×200mm×15mm 的玻璃钢试样 7 块，规格为 200mm×200mm×4 mm 的涂层玻璃钢试样 7 块。
- (3) 试样检测项目：外观、光泽度、黄色指数、拉伸强度、弯曲强度、剪切强度、微观分析等。
- (4) 实验时间：为期 3 年。
- (5) 检测周期：曝露 3、6、12、18、24、30、36 个月，共 7 个周期。

### 2.4.2 加速老化试验

按 GB/T164221.1—2006《塑料使用室内光源披露实验方法第一部分：通则》、GB/T16422.2—1999《塑料氙灯光源曝露实验方法》和 GB/T7141—2008《塑料热空气曝露实验方法》进行氙灯加速老化和热氧加速老化试验。

- (1) 种类：聚酯、玻璃钢、含填料玻璃钢和覆涂层的含填料玻璃钢。
- (2) 数量：满足加速老化试验材料需求。
- (3) 试验检测项目：外观、光泽度、黄色指数、拉伸强度、弯曲强度、剪切强度、

失重率、微观分析等。

(4) 试验时间：老化时长 2 年。

(5) 检测周期：15、30、45、60、90、120、180、270、360、450、540、630、720d  
共 13 个周期。

## 2.5 性能测试和评价方法

### 2.5.1 表面形貌

利用数码相机、光学显微镜观测玻璃钢和聚酯老化前后的表面状况，观测其表面颜色变化、开裂程度、粉化程度、纤维裸露程度，并结合环境因素对其前后进行对比。

### 2.5.2 光泽度

按 GB9754—2007 进行光泽度测试。光泽度可表征材料老化后表面粗糙度的变化，光泽度变小表示老化后表面破坏程度增大，粗糙度增大。失光率是指光泽度下降的值占原始光泽度的百分比，失光率越大表示光泽度下降的程度越大。本试验采用 60°入射角测量玻璃钢和纯树脂表面的光泽度。

### 2.5.3 黄色指数(YI)

黄色指数也叫黄色度，是指不含有荧光物质的无色透明、半透明或近白色塑料偏离白色的程度，若黄色指数为正值表示材料呈黄色；负值表示材料呈蓝色；绝对值越大表示试样颜色偏离白色程度越大。

### 2.5.4 失重率

室温下，对干燥的试样称重记为重量 $W_0$ ，到老化周期的试样取出，50℃下烘20min后，迅速用天平称重，标记重量为 $W_T$ ，按 $W\%=(W_T-W_0)/W_0*100\%$ 计算失重率。

### 2.5.5 力学性能

聚酯的拉伸强度和弯曲强度分别按照国家标准 GB2568—2008 和 GB2570—2008 规定方法测试。试验加载速度为 5mm/min。试样按标准尺寸加工，每组测试试样为 8 个，取平均值。

玻璃钢的拉伸、弯曲和层间剪切强度分别按照国家标准 GB/T 1447—2005、GB/T 1449—2005 和 GB/T 1450.1—2005 规定方法测试。。玻璃钢试验加载速度为 10mm/min。弯曲试样尺寸为 80mm×15mm×4mm。拉伸试样为 I 型的哑铃形状，如图 2-1。弯曲试样为长方体状，如图 2-2。层间剪切试样为 T 形状，如图 2-3。试样按标准尺寸加工，每组测试试样为 8 个，取平均值。

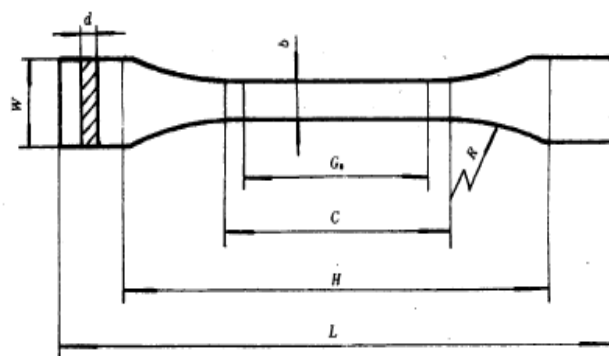


图 2-1 哑铃型拉伸标准试样示意图

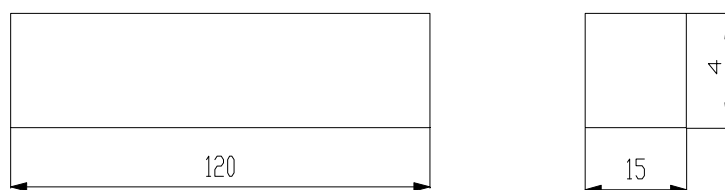


图 2-2 弯曲标准试样示意图

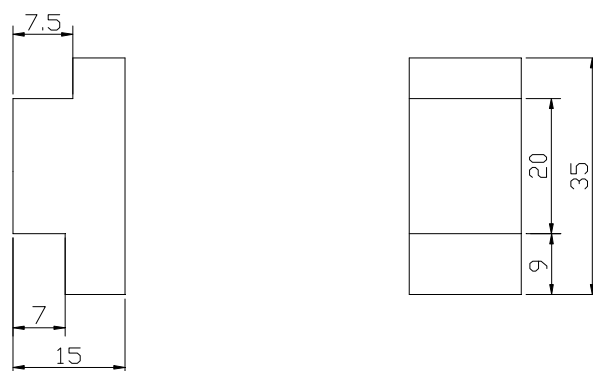


图 2-3 层间剪切标准试样示意图

### 2.5.6 傅里叶红外光谱 (FT-IR)

采用 KBr 压片法, 将固化后的树脂磨成粉末与 KBr(按 1:50 质量比)混匀并压片, 然后用傅里叶变换红外光谱仪进行检测分析。分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ , 扫 40 次, 频谱范围  $4000\sim 450\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.5.7 动态力学性能 (DMA)

用动态热机械分析仪, 测定动态力学性能温度谱。试样尺寸  $25\text{mm}\times 15\text{mm}\times 4\text{mm}$ , 频率  $1\text{Hz}$ , 升温速率为  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , 预设载荷  $0.125\text{N}$ , 振幅  $1\mu\text{m}$ 。采用三点弯曲加载模式。

### 2.5.8 X 射线光电子能谱 (XPS)

用 X 射线光电子能谱测试仪测试, 单色  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1486.6\text{ eV}$ ), 功率  $200\text{W}$ ,  $650\mu\text{m}$  束斑, 能量分析器固定透过能为  $20\text{eV}$ , 测定试样的能谱图。

## 2.6 实验装置及其检测仪器设备

### 2.6.1 加速老化试验设备

- |                       |               |
|-----------------------|---------------|
| (1) SN—R900 型氙灯耐气候试验箱 | 无锡市苏瑞试验设备有限公司 |
| (2) A401 型热氧老化试验箱     | 上海精密仪器制造厂     |

## 2.6.2 检测分析设备仪器

- |                           |               |
|---------------------------|---------------|
| (1) JFM4.5—1A 型台式电子拉力试验机  | 承德实验机有限责任公司   |
| (2) JKG-1 型光泽度仪           | 天津精科材料试验机厂    |
| (3) SC-80 型色差仪            | 北京康光仪器有限公司    |
| (4) XPV-203E 光学显微镜        | 上海长方光学仪器有限公司  |
| (5) HY—W 型万能制样机           | 承德实验机有限责任公司   |
| (6) 170SX 型傅里叶红外光谱仪       | 美国 Nicolet 公司 |
| (7) Q-800 型动态热机械分析仪       | 美国 TA 公司      |
| (8) ESCALAB-250 型 XPS 分析仪 | 美国 Thermo 公司  |
| (9) ML-MET 型金相显微镜         | 上海立光精密仪器有限公司  |

### 第3章 聚酯玻璃钢曝露老化差异性

聚酯玻璃钢在西部的应用越来越广泛,但也出现了很多老化问题,如玻璃钢颜色变化、表面树脂脱落、力学性能下降等,最终丧失使用价值,严重影响了玻璃钢在西部地区的应用。然而,聚酯玻璃钢在不同地区的使用,出现的老化程度也是不一样的。

本章采用聚酯和聚酯玻璃钢作为研究对象,研究武汉,江津,尉犁和拉萨4个地区大气环境对其的老化现象的差异性。

#### 3.1 各地区大气环境特征及其数据分析

武汉位于长江中游两岸。东经  $113^{\circ}41'-115^{\circ}05'$ , 北纬  $29^{\circ}58'-31^{\circ}22'$ 。属亚热带湿润季风气候,雨量充沛、日照充足,四季分明,湿度大且酸雨严重。

江津位于重庆西南长江之滨,东经  $105^{\circ}49'-106^{\circ}38'$ , 北纬  $28^{\circ}28'-29^{\circ}28'$ 。地形南高北低,以丘陵兼低山地貌为主。江津气候属北半球亚热带季风气候,全年气候温和,四季分明,雨量充沛,日照尚足,但风速极低,湿度较大,酸雨现象严重。

尉犁位于新疆塔里木盆地东北边沿,东经  $84^{\circ}02'-89^{\circ}58'$ , 北纬  $40^{\circ}10'-41^{\circ}39'$ , 海拔 2000 米。属暖温带大陆性干旱气候,昼夜温差大,空气干燥,降水量少,光照充足,但冬春季节湿度相对较大,夏秋季节较小。

拉萨位于西藏的雅鲁藏布江支流拉萨河北岸,东经  $91^{\circ}07'$ , 北纬  $29^{\circ}39'$ , 海拔 3650 多米。拉萨气候属高原温带半干旱季风气候。主要气候特点为:辐射强,日照时间长,年日照时数在 3000h 以上,有“日光城”之称;空气稀薄,平均气温低,日温差大,冬春干燥。由于高原地区空气稀薄,生产和生活污染小,太阳辐射所途经的大气路程又短,因此太阳辐射的总能量、各波段的辐射能量以及光谱组成均与内地平原有明显差别。目前,搜集了4个曝晒场 2006.11~2008.10 共 24 个月的环境数据,见表 3-1。

表3-1 自然曝晒场的环境数据

月份	拉萨(Y)			尉犁(L)			江津(J)			武汉(H)		
	T <sub>aver</sub> /(°C)	RH /(%)	辐照量 (MJ/m <sup>2</sup> )	T <sub>aver</sub> /(°C)	RH /(%)	辐照量 (MJ/m <sup>2</sup> )	T <sub>aver</sub> /(°C)	RH /(%)	辐照量 (MJ/m <sup>2</sup> )	T <sub>aver</sub> /(°C)	RH /(%)	辐照量 (MJ/m <sup>2</sup> )
2006.11	4.1	34	457.43	3.7	69	270.444	16.2	87	114.84	12.2	66.5	251.24
2006.12	1.5	21	446.03	-8.7	84	396.512	10.2	85	70.34	7.8	75.3	200.42
2007.01	2.5	20	488.56	-9.1	73	325.798	8.5	83	85.7	4.8	74	145.393
2007.02	1	30	489.32	1.2	53	512.408	13.5	81	247.9	11	73	39.494
2007.03	7.4	19	679.55	7.4	35	494.505	15.9	78	247.69	12.7	69.1	302.036
2007.04	9.7	32	662.39	17.3	32	419.386	18.9	80	247.4	17.9	64.7	159.68
2007.05	15.7	29	820.02	22.4	33	560.962	24.3	74	389.3	24	68.2	501.02
2007.06	16.2	41	739.48	25.7	38	672.696	24.5	76	227.6	25.4	84.4	279.79
2007.07	17.5	52	714.68	26.1	51	716.477	27.4	77	301	28.7	92.8	389.817
2007.08	16.3	57	671.96	25.5	48	710.875	29.6	67	398.17	28.6	92.6	446.617
2007.09	14.5	53	595.34	19.6	54	611.462	24.1	82	237.5	23.2	85.8	152.59
2007.10	11.7	39	587.5	9.8	52	604.748	19.8	85	178.4	19.1	74.1	320.987
2007.11	3.4	31	445.2	2.1	53	270.444	15.1	86	96.1	12.2	66.5	329.628
2007.12	-0.1	28	529.2	-5.4	66	396.512	11	85	59.8	7.8	75.3	191.504
2008.01	0.8	20	565.68	-10.6	68.9	325.798	6.8	81	44.7	1.71	71.9	124.577
2008.02	0.8	24	723.77	-5.9	59.3	423.24	8.3	78	107.4	5.5	62.3	355.77
2008.03	5.2	34	632.81	9.7	35.8	513.777	16.2	79	214.6	14.5	67.5	335.515
2008.04	10.7	30	570.49	15.2	32.2	419.386	19.7	78	297.5	18.7	69.8	341.051
2008.05	13.3	47	583.89	23.2	37.4	726.62	24	72	162.9	24.1	61.6	447.547
2008.06	15.6	56	515.51	26.3	38.6	692.139	26.2	78	353.8	27.1	71.4	341.154
2008.07	15.7	64	580.37	26	47.8	684.251	29.7	71	310	30.1	73.5	377.85
2008.08	14.9	65	525.54	24.2	49.4	751.542	26.5	82	382.2	29	73.7	361.324
2008.09	14.1	59	635.92	19.8	51.4	711.564	25.8	83	386.1	25.9	71	356.725
2008.10	8.8	43	756.77	11.3	62.3	632.208	20	87	195.2	19.6	72.6	307.876

通过上表对比4个暴晒场的月平均温度、湿度、辐照量，在这两年，武汉、江津、尉犁和拉萨的平均温度分别为：17.98°C、19.26°C、11.53°C和9.22°C，温差分别为：28.39°C、22.9°C、36.9°C和17.6°C，平均湿度：73.23%、79.79%、51.00%和38.67%，辐照总量分别为：7059.61 MJ/m<sup>2</sup>、5356.14 MJ/m<sup>2</sup>、12843.75 MJ/m<sup>2</sup>和14417.41 MJ/m<sup>2</sup>。可以看出，江津和武汉的温度比较相近；拉萨的温度偏低温差小；尉犁的温差最大，温差为36.9°C，且其昼夜温差也最大；湿度最大的是江津地区，其次为武汉地区，随后为尉犁地区，最后为拉萨地区；辐照总量最大的为拉萨地区，其次为尉犁地区，随后是武汉地区，最后是江津地区。

### 3.2 表面形貌变化的差异

分别对 3m 和 6m 的正反面, 30m 和 36m 的侧面进行了拍照。照片如图: 图 3-1~图 3-5 所示。(附注: Y-拉萨, L-尉犁, H-武汉, J-江津, m-月)

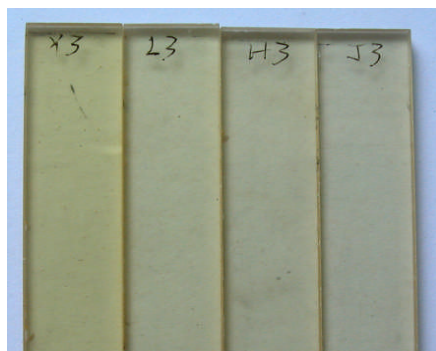


图 3-1 曝晒 3m 后试样正面图



图 3-2 曝晒 6m 后的试样正面图



图 3-3 曝晒 3m 和 6m 后试样正面对比图

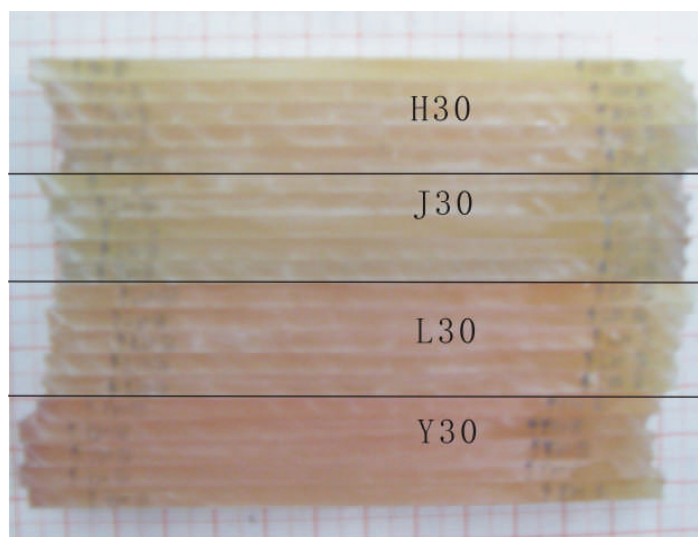


图 3-4 曝晒 30m 后试样侧面图

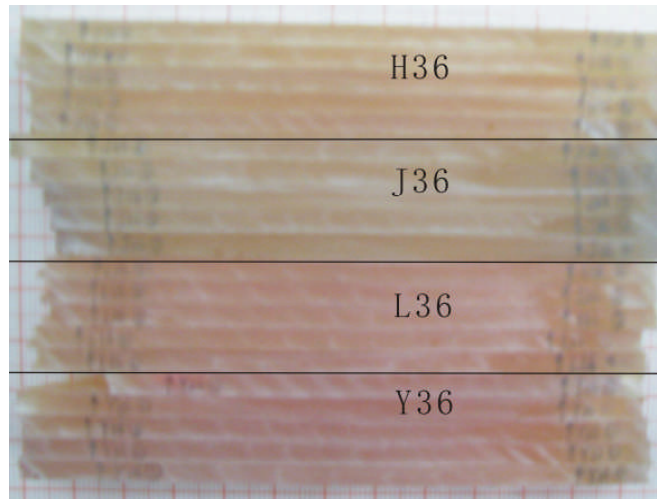


图 3-5 曝晒 36m 后试样侧面图

从图 3-1 到图 3-3，可以看出：在自然曝露后，拉萨试样的颜色较其它 3 个地区试样颜色加深了，颜色由淡黄色变深黄色，且 6m 的试样比 3m 试样颜色更深；图 3-4 和图 3-5，从上到下的试样分别是武汉、江津、尉犁和拉萨地区的试样侧面，从中可以看出在自然老化 30m 和 36m 后，试样颜色由上至下分别为：青色带淡黄、青色、黄色偏红、淡红色，试样颜色变化程度大小的顺序是：拉萨 > 尉犁 > 武汉 > 江津。结合各地区的环境数据，可见辐照量的大小顺序与试样颜色变化程度相同，可推测：试样自然曝露中表面颜色变化的主要环境因子是辐照。

### 3.3 光泽度和黄色指数的差异

户外曝露老化的聚酯和玻璃钢每个曝晒周期的光泽度和黄色指数，如图 3-6~图 3-9 所示。

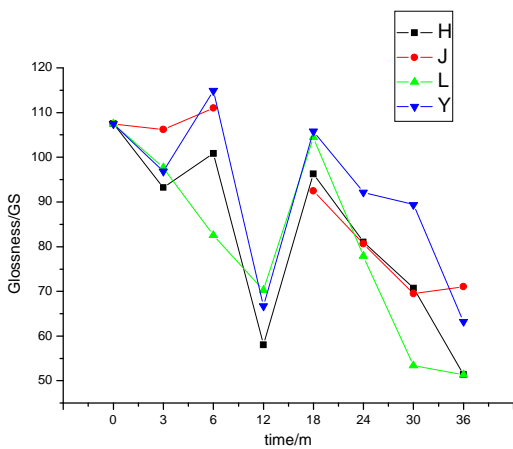


图 3-6 聚酯光泽度与曝露时间关系

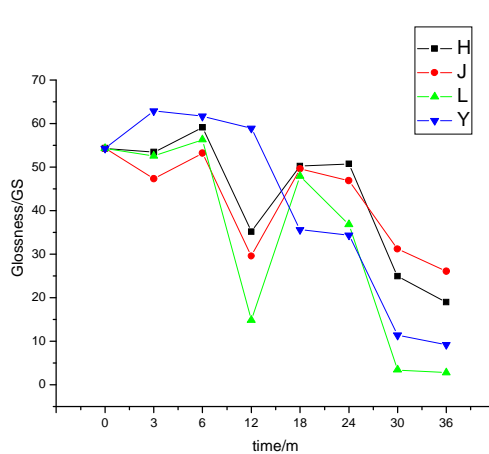


图 3-7 玻璃钢光泽度与曝露时间关系

由图 3-6 和图 3-7 可以看出，聚酯和玻璃钢在自然老化中的光泽度总体趋势是下降的，在武汉、江津、尉犁和拉萨四个地区，聚酯光泽度分别下降了 52.2%，33.9%，52.2%和 41.2%，玻璃钢光泽度分别下降了 65.1%、52%、94.8%和 83%。聚酯的光泽度的变化大小：尉犁和武汉>拉萨>江津，玻璃钢的光泽度变化大小：尉犁>拉萨>武汉>江津。

结合各地区的气候特征可得：对于聚酯而言，拉萨辐照大于江津，而江津湿度和温度高于拉萨，但光泽度变化却是拉萨大于江津，而由于聚酯的均一性，温差变化和湿度对聚酯的表面影响也相对较小，可知，辐照对聚酯光泽度影响大于湿度和温度。尉犁辐照小于拉萨，风沙大于拉萨，但尉犁的光泽度变化却大于拉萨。可见，尉犁聚酯的表面光泽度应受到当地风沙的影响较大，风沙在聚酯表面易产生刮痕等，而造成聚酯表面损伤，导致表面光泽度的下降。风沙对聚酯光泽度的影响大于辐照。武汉的光泽度的变化异常可能是由于误差等原因造成的，因此，对聚酯表面光泽度影响主要是大气中的风沙和辐照，且风沙>辐照。

对于聚酯玻璃钢而言，树脂与玻璃纤维之间存在界面，而温差和湿度等易造成玻璃钢界面的结合破坏<sup>[64]</sup>，使得表面树脂脱落，进而影响表面光泽度，所以玻璃钢表面光泽度不但受到大气中的辐照量和风沙的影响，还易受到大气中温差和湿度的影响。结合光泽度变化大小和 4 个地区的气候特征，可以得出：影响玻璃钢表面光泽度的环境因子大小：风沙+温差>辐照量>湿度。

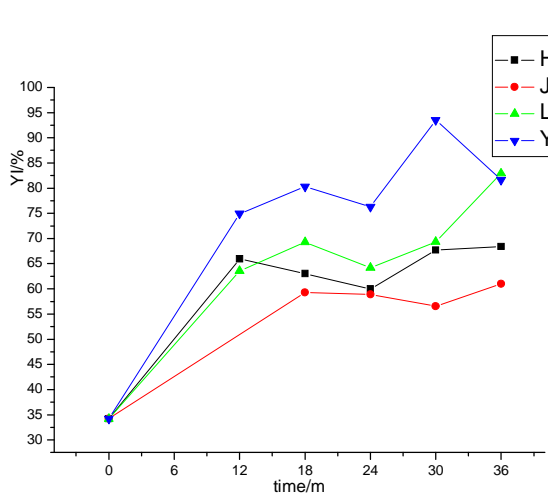


图 3-8 聚酯黄色指数与曝露时间关系

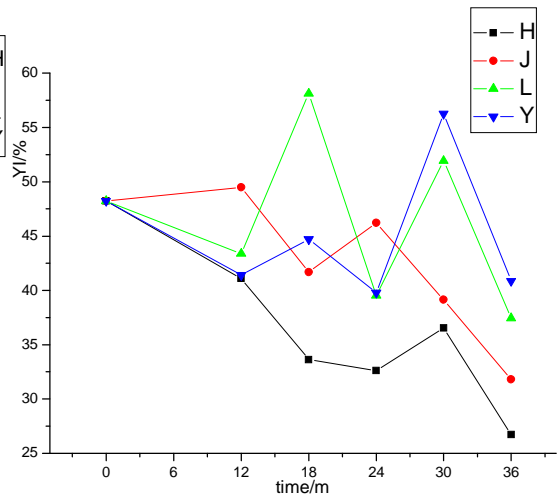


图 3-9 玻璃钢黄色指数与曝露时间关系

由图 3-8 和图 3-9，可以看出聚酯在自然老化中黄色指数的变化总体趋势是上升，聚酯黄色指数大小：拉萨>尉犁>武汉>江津，且上升速率大小：拉萨>尉

犁>武汉>江津，但拉萨的试样在 36m 时出现下降。玻璃钢在自然老化中的黄色指数的变化总体趋势是先上升后下降，玻璃钢黄色指数大小：拉萨>尉犁>江津>武汉。

结合各地区气候特征，由黄色指数结果可知，聚酯老化后黄色指数大小与地区的辐照多少一致。聚酯在自然老化中，材料颜色变化与辐照相关，黄色指数的变化与辐照关系最大。而玻璃钢的黄色指数变化则需考虑到材料的界面，玻璃钢受到风吹雨打的冲蚀，冷热交替，玻璃钢先是表面树脂变黄，随着老化时间的积累，玻璃钢树脂基体与玻璃纤维的界面被破坏而脱粘，玻璃钢表面树脂易脱落，裸露出玻璃纤维，而呈不透明的白色。而拉萨辐照强，尉犁风沙大，武汉湿度和江津差不多，但辐照比江津要强，而由黄色指数大小顺序可出，湿度易造成玻璃钢黄色指数变化，其次是辐照。故玻璃钢在自然老化中，黄色指数的变化则与辐照量和湿度相关，且湿度的影响更大。

### 3.4 力学性能的差异

自然曝露试样的弯曲强度、层间剪切强度和拉伸强度，如图 3-10~图 3-13 所示。

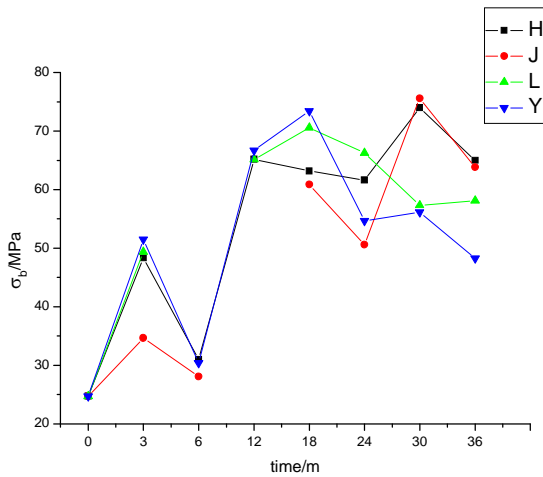


图 3-10 聚酯弯曲强度与曝露时间关系

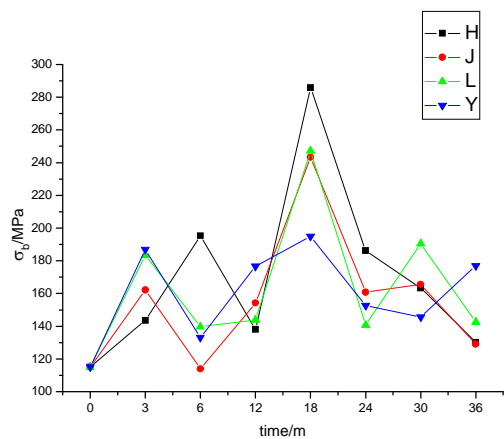


图 3-11 玻璃钢弯曲强度与曝露时间关系

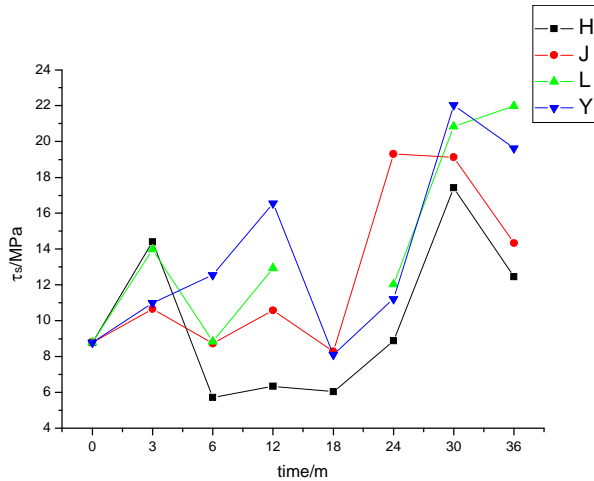


图 3-12 玻璃钢剪切强度与曝露时间关系

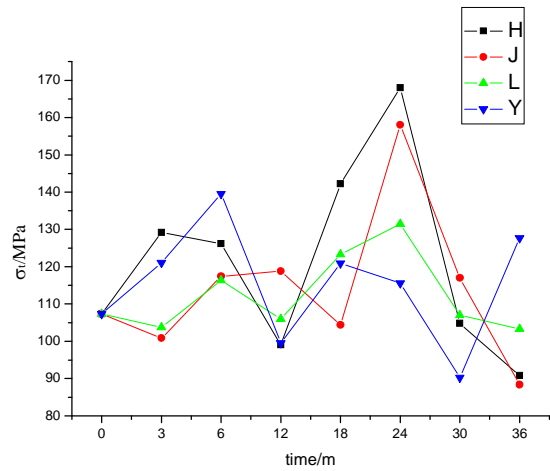


图 3-13 玻璃钢拉伸强度与曝露时间关系

由图 3-10 可以看出，聚酯弯曲强度是先上升后下降，总体上强度相差不大，比较相似，但各地区到达最大值的时间不相同，先后顺序为拉萨和尉犁>武汉和江津，结合 4 个地区的气象环境特征，可以得出：聚酯在自然老化后弯曲强度的变化趋势相同，且强度相近，但到达最大值的时间不同，这与四个地区的辐照相关，弯曲强度的上升是聚酯自身在环境的促进下进行后固化，而辐照的增加，一方面也因转换成热，而促进后固化，另一方面也会打断分子链，促使高分子发生光氧老化，链段降解，前期是后固化大于降解，随着辐照量的累积，后期是降解趋势大于后固化。因此可见对聚酯弯曲性能影响较大的为辐照。

由图 3-11~图 3-13 分别可以看出，玻璃钢的弯曲强度变化不大，都在 160MPa 附近，且 4 个地区的趋势相同，都是先上升后下降的趋势；玻璃钢的剪切强度总体缓慢上升且最后出现下降的趋势，且各地区剪切强度大小顺序：拉萨>尉犁>江津>武汉；玻璃钢的拉伸强度总体变化不大，在 115MPa 处附近，但都是先上升后下降的趋势，4 个地区的到达最大值的时间不相同。结合各地区的气候环境特征，可以得出：玻璃钢在自然老化后其弯曲强度和拉伸强度变化不大，主要是由于在弯曲和拉伸实验中受力的主要是玻璃纤维，树脂在其中只做交联传递应力的作用<sup>[64]</sup>，于是环境对其的弯曲和拉伸强度影响有限。剪切强度则是缓慢上升，主要是由于后固化的缘故，树脂间继续交联，层间交联点增加，增加了层间的结合力，有利于提高剪切强度，而各地区的强度不同。由于拉萨和尉犁环境中的辐照相差不大，而尉犁的温差较大，由于热胀冷缩的缘故，玻璃纤维和树脂的比热

容和膨胀系数不同,易产生界面结合力破坏,所以尉犁的剪切强度要小于的拉萨剪切强度;江津的湿度较尉犁大,水分因溶胀效应等易破坏玻璃纤维和树脂之间的结合力,降低了剪切强度,其降低程度大于温差的降低程度,所以尉犁的剪切强度大于江津;武汉相对于江津其辐照稍大些,试样在受到太阳的辐照,易在表面发生光氧老化,老化产生的活性自由基慢慢活动到试样内层,破坏树脂间的结合<sup>[64]</sup>,故造成江津的剪切强度大于武汉。可以看出对玻璃钢的剪切强度影响程度大小的分别是:湿度>温差>辐照量。

### 3.5 傅里叶红外光谱测试

对4个曝露地区的试样进行了FT-IR测试,结果如图3-14~3-17所示。表3-2为FT-IR谱带位置—基团对应表。

表3-2 FT-IR谱带位置—基团对应表

谱带位置/cm <sup>-1</sup>	可能的基团或化合物	振动模式
3450±50	氢过氧化物或醇或酸	$\nu$ (O—H)
3000-2850	饱和烃	$\nu$ (C—H)
1725±10	脂肪酸	$\nu$ (C=O)
1645±5	—CH=CH—	$\nu$ (C=C)
1600	苯环振动	$\nu$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
1500	苯环振动	$\nu$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
1450-1460	饱和烃	$\delta$ (C—H)
1380-1370	饱和烃	$\delta$ (C—H)
1280±10	脂基中的醚氧基	$\nu$ (C—O—C)
1125±10	脂基中的醚氧基	$\nu$ (C—O—C)
1050~1100	羟基	$\nu$ (C—O)
690~775	单取代苯或邻位双取代苯	$\gamma$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )

注:  $\nu$  表示伸缩振动;  $\delta$  面内弯曲振动;  $\gamma$  面外弯曲振动。

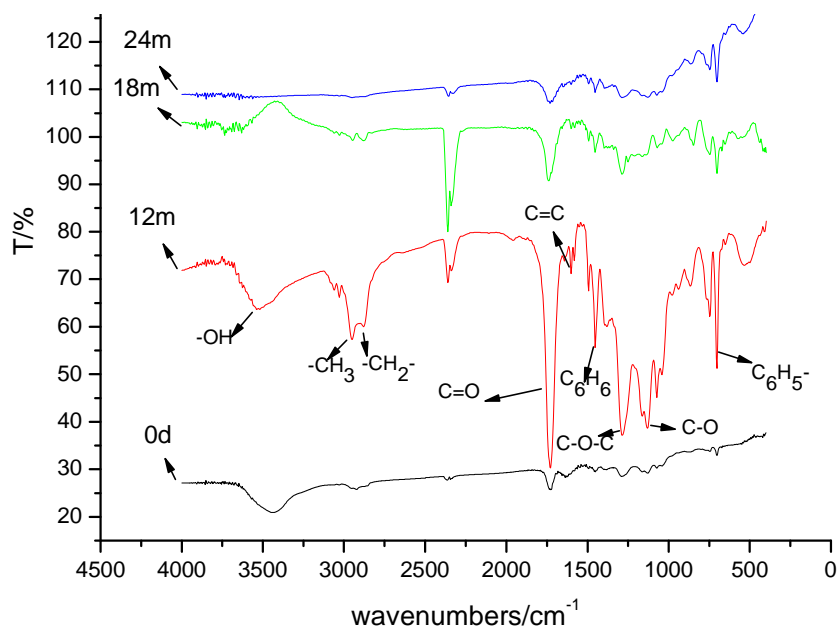


图 3-14 武汉自然曝晒不同时间聚酯的 FTIR 图

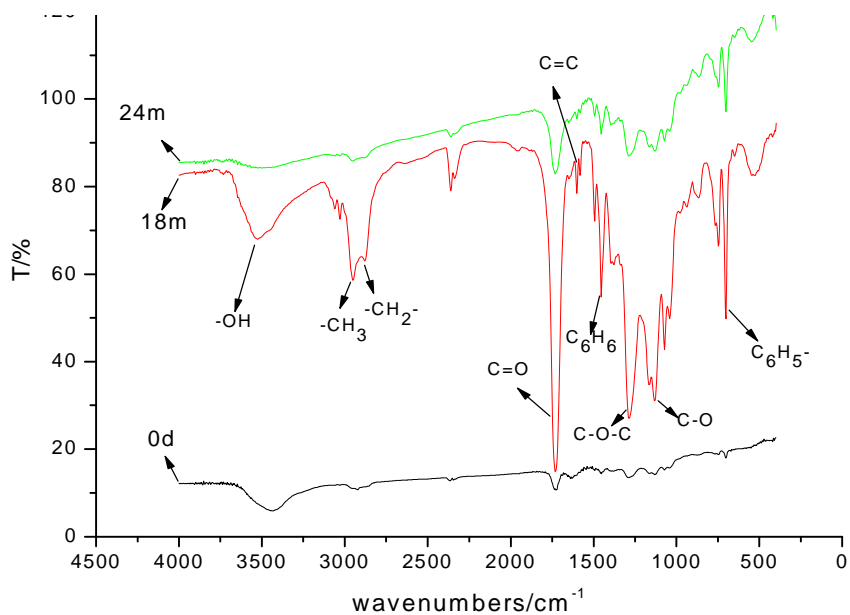


图 3-15 江津自然曝晒不同时间聚酯的 FTIR 图

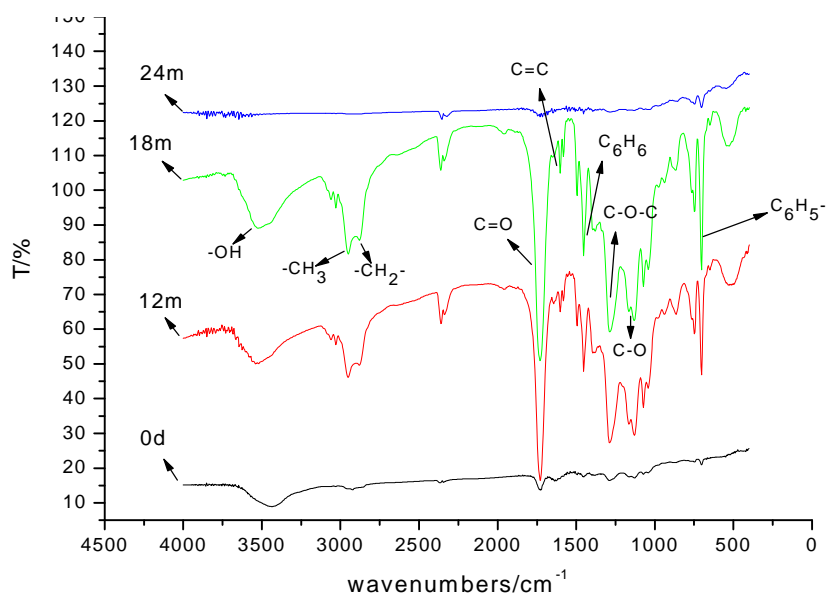


图 3-16 尉犁自然曝晒不同时间聚酯的 FTIR 图

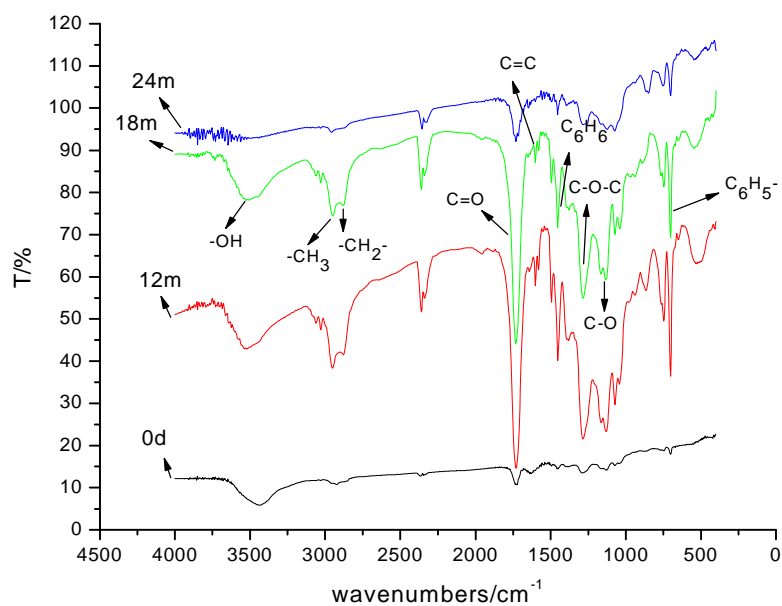


图 3-17 拉萨自然曝晒不同时间聚酯的 FTIR 图

由图 3-14~图 3-17 的 4 个地区自然老化的红外光谱图，参照表 3-2 谱带基团对应表，可以看出 4 个地区谱的变化趋势是一致的，趋势是： $\text{—OH}$  先增后减， $\text{C=O}$  先增后减， $\text{C=C}$  先减后保持不变，苯环先增后减。

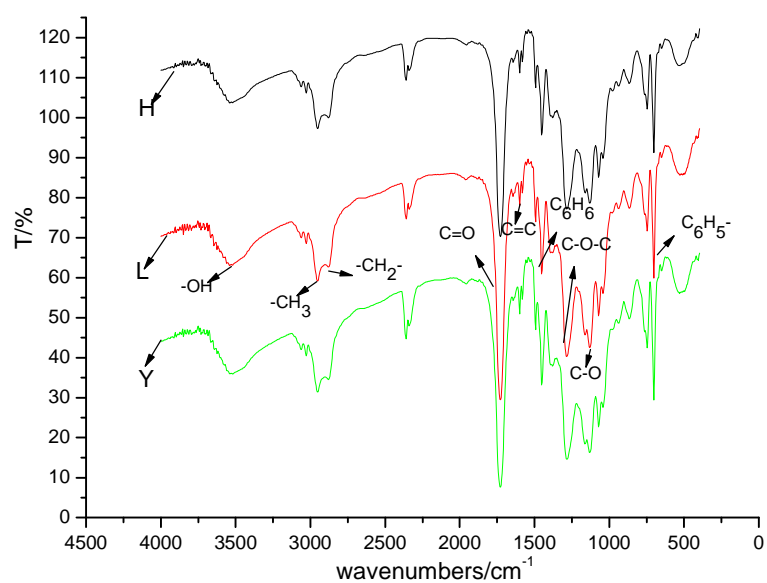


图 3-19 聚酯自然曝露 12m 后 FTIR 图

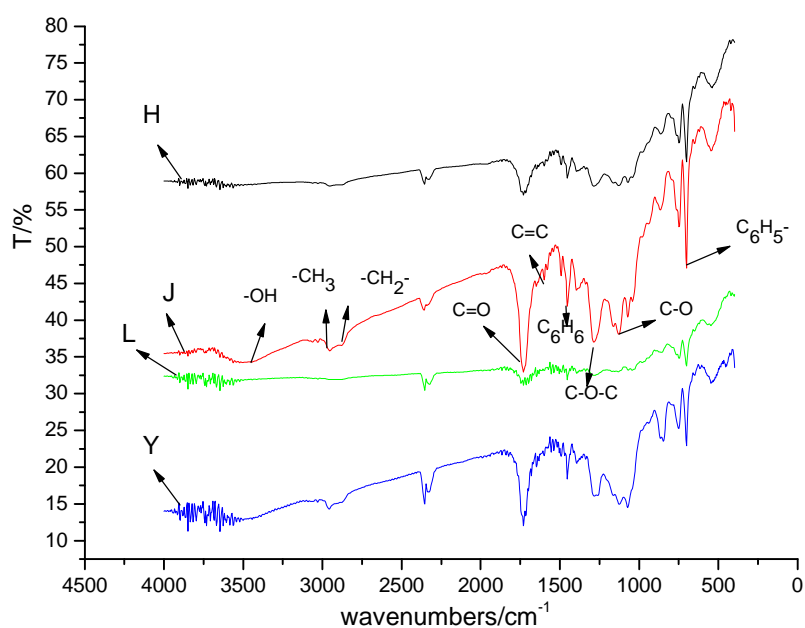


图 3-20 聚酯自然曝露 24m 后 FTIR 图

图 3-19 和图 3-20 分别是聚酯在户外曝露 12m 和 24m 后的 FTIR 图,从中可以看出在 12m 时, C=O、—OH 和苯基都是增长,且增长大小是:拉萨>尉犁>武汉,在 24m 时, C=O、—OH 和苯基都是减少的,减少的大小:尉犁>武汉>江津,拉萨的可能有误差。结合各地区环境特征,这些都验证了,聚酯在户外曝露时先是交联大于降解,随着老化时间的延长,特别是环境中光的作用加强,聚酯随后降解大于交联。说明在大气环境下,光对聚酯的老化有很大的影响。

### 3.6 动态力学性能

对 4 个曝露地区的不同时间的试样进行了 DMA 测试, 结果如图 3-21 所示。

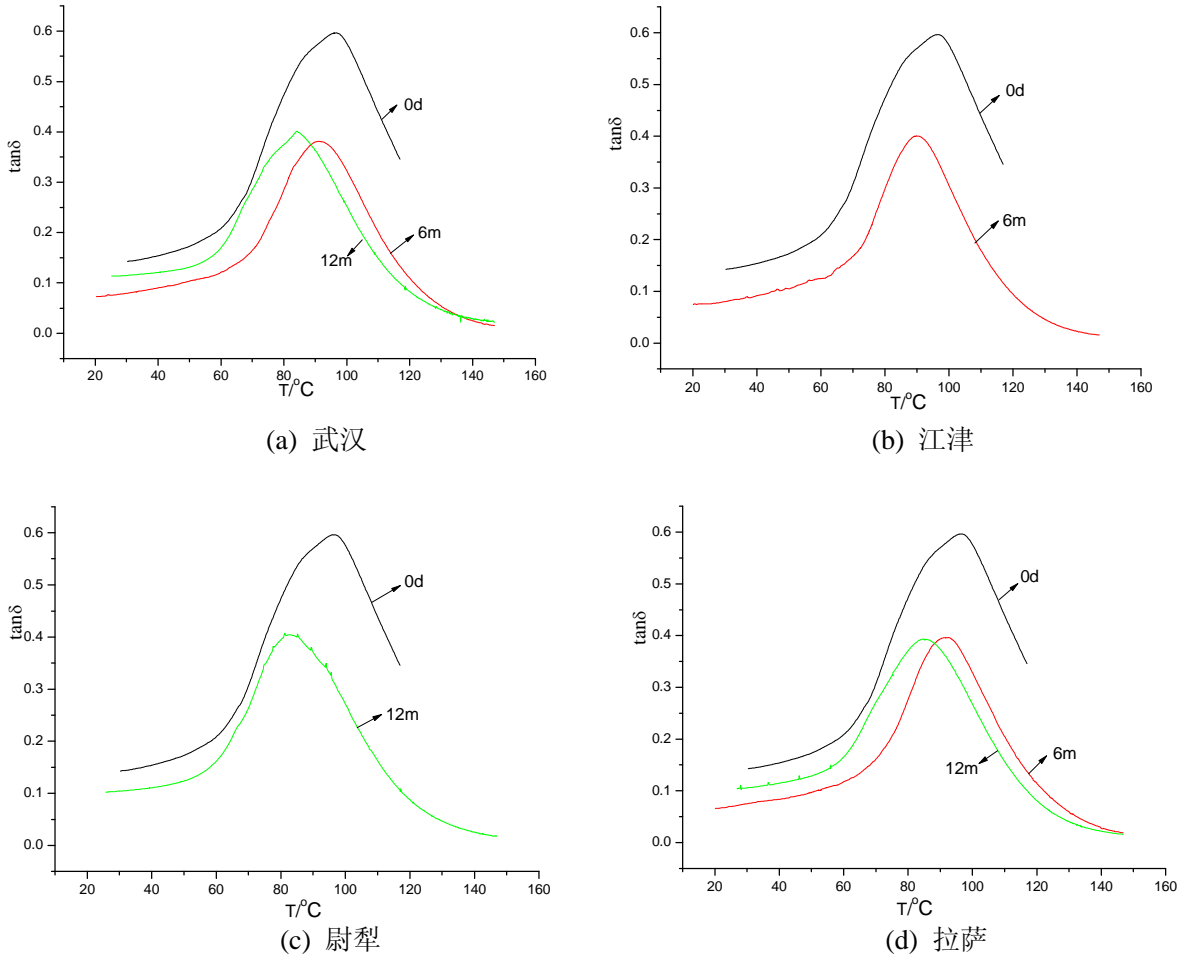


图 3-21 4 个曝露地区不同时间的聚酯 DMA 温度扫描图谱

图 3-21 自然老化的 DMA 的温度扫描图显示, 0d 的耗能因子最大, 随后就是 12m 的, 最小的是 6m, 6m 的  $T_g$  比 12m 的要高, 耗能因子的减小, 可以证明分子链的柔性减少, 而玻璃钢的交联, 正是增加了分子链间的交联点, 降低了分子链的柔性, 可以看出 6m 和 12m 相对于 0m 时处于交联过程, 而 12m 相对于 6m 材料耗能因子稍高, 且  $T_g$  降低, 这是因为在后固化中, 由于树脂已经成型, 由于凝胶现象, 交联还在继续, 苯乙烯还在接入分子主链上, 分子量增加, 分子的柔性相对于 6m 时更加柔顺, 增加了分子链的耗能模量, 从而耗能因子增加, 玻璃转变温度降低, 但玻璃钢还处于交联状态, 这也与力学性能趋势一致。

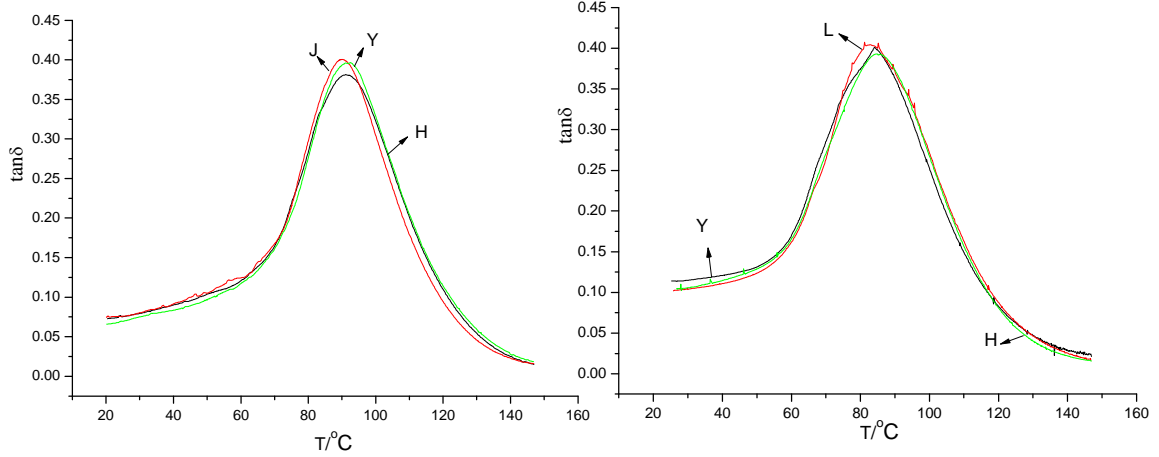


图 3-22 聚酯 6m 的 DMA 温度扫描谱图      图 3-23 聚酯 12m 的 DMA 温度扫描图谱

图 3-22 和图 3-23 分别是聚酯在户外曝露 6m 和 12m 的 DMA 温度扫描图谱，从中可以看出 4 个曝晒地区 6m 和 12m 时的  $T_g$  相差不大，而 6m 的  $T_g$  要大 12m 时的  $3-5^{\circ}\text{C}$ 。可以认为，聚酯在前期的 6m 和 12m 时在整体上受到户外环境的影响不大，而此时四个地方是以交联为主，交联程度相差不大，与外界环境的影响关系不明显，与力学性能相吻合，可以推断，外界环境在聚酯的老化前期交联占优的时候是起引发作用，引发后交联速率与引发后的自由基活性有关，与环境关系不大。

### 3.7 讨论

通过总结 4 个地区的实验期间气候特征，可知：武汉、江津、尉犁和拉萨的平均温度分别为  $17.98^{\circ}\text{C}$ ， $19.26^{\circ}\text{C}$ ， $11.53^{\circ}\text{C}$ 和  $9.22^{\circ}\text{C}$ ；平均湿度分别为 73.23%，79.79%，51%和 38.67%，辐照量分别为拉萨  $14417.41\text{MJ}/\text{m}^2$ ，尉犁  $12843.754\text{MJ}/\text{m}^2$ ，武汉  $7059.605\text{MJ}/\text{m}^2$ ，江津  $5356.14\text{MJ}/\text{m}^2$ ，尉犁的昼夜温差大，空气干燥且风沙大。分析对比 4 个地区聚酯和玻璃钢的表面形貌、光泽度、黄色指数、力学性能、傅里叶红外光谱和动态力学性能。可以得出：

聚酯在不同老化地区老化 3 年，颜色由青色变成淡红色和材料表面的黄变现象，主要是受辐照影响；而表面光泽度，则主要受到风沙和辐照的影响；强度先上升后下降，也主要受到辐照的影响；期间—OH 先增后减，C=O 先增后减，C=C 先减然后保持不变，苯环先增后减，C—H 先增后减， $T_g$  也先减小后上升，分子链之间先以交联为主，后以降解为主。

聚酯玻璃钢在不同老化地区老化 3 年，由于受到树脂和玻璃纤维的界面影响，玻璃钢表面受到风沙、温差、湿度和辐照的影响，会出现表面树脂的脱落，玻璃纤维的裸露，玻璃钢表面的颜色是先变黄后变白，表面光泽度下降，黄色指数是先上升后下降。其中黄色指数受到湿度和辐照的影响较明显。玻璃钢的强度先上升后下降，且下降才开始，相对于 0m 拉伸强度和弯曲强度变化较小，剪切强度受到湿度和温差的影响较大，但整体上 36m 时强度仍在 0m 时强度附近，还没出现力学性能的明显下降，建议继续进行老化。

### 3.8 本章小结

- (1) 聚酯在户外曝露，表面颜色、黄色指数和力学性能主要受到太阳辐照影响，随着辐照量的增加，材料颜色加深，黄色指数上升，强度先上升后下降，前期后固化反应占优，后期主要是降解反应；而光泽度易受到环境中的风沙和辐照的共同影响而下降。
- (2) 玻璃钢存在树脂与玻璃纤维的结合界面，户外曝露时，玻璃钢受到太阳辐照量、湿度、温差和风沙的协同影响较大。玻璃钢表面光泽度下降，颜色先变黄后变白，黄色指数先上升后下降。其中黄色指数受到湿度和辐照的影响较明显。玻璃钢强度先上升后下降，拉伸强度和弯曲强度变化较小，剪切强度变化较大，影响剪切强度的环境因素为：湿度>温差>辐照，其中湿度和温度影响最为明显。玻璃钢老化过程中，前期以树脂后固化为主，后期是树脂的降解和界面的破坏为主。
- (3) 不同地区对聚酯及玻璃钢的老化程度是不同的：聚酯，拉萨>尉犁>武汉>江津；玻璃钢，武汉>江津>尉犁>拉萨。
- (4) 玻璃钢西部自然气候老化 3 年后整体强度无明显下降，应延长老化时间。

## 第 4 章 聚酯玻璃钢加速老化差异性

自然大气曝露虽是评价聚酯玻璃钢老化特性最真实的方法,但自然大气曝露实验有着老化时间长、环境因素无法控制、实验结果重复性差等缺点。而人工加速老化试验是用人工的方法,在室内或特定的设备中模拟近似大气环境条件或某种特定的环境条件,并强化某些因素,以期在短期时间内获得实验结果的实验方法,其由于老化周期短、实验条件可控性,试验结果再现性强等优点,已作为自然老化的重要补充,正广泛运用于玻璃钢老化研究中。

本章通过聚酯和聚酯玻璃钢在氙灯加速老化和热氧加速老化试验老化性能的对比,研究聚酯玻璃钢在不同加速老化中老化差异性。

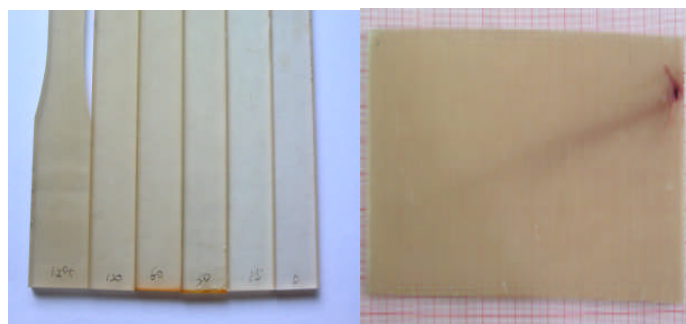
### 4.1 表面形貌的差异

表面形貌主要采用了直接采集试样老化后照片,再对老化后试样表面进行了显微拍照,用以表征试样表面的宏观和微观变化。照片如图 4-1~图 4-4 所示。

从图 4-1 到图 4-3,可以看出:随着氙灯老化时间的累积,聚酯的颜色逐渐由淡黄色变成深黄色,试样整体表面由透明变模糊,表面出现裂纹,裂纹随着时间增长而加大。聚酯玻璃钢的颜色由淡青色逐渐变白,且到后期可以看到裸露的玻璃纤维。

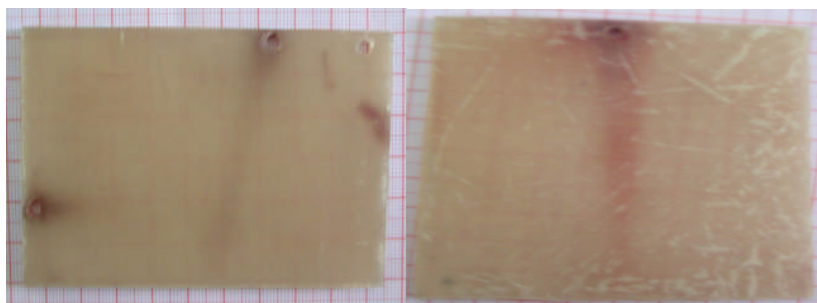
由图 4-4 可知,随着热氧老化进行,聚酯的颜色由淡黄色变成深黄色,材料透明性能变化不大。聚酯玻璃钢的颜色由淡青色逐渐变黄,且时间越长,颜色越深。

结合 2 种老化方式的环境,分析得知:环境中的高温是导致聚酯玻璃钢颜色加深的主导因素,环境中的光是导致聚酯玻璃钢表面树脂龟裂和脱落的主导因素。



0-150d

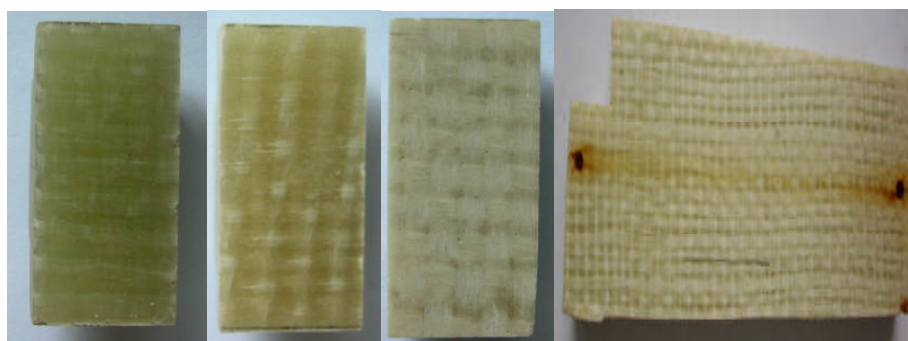
450d



540d

630d

(a) 聚酯试样

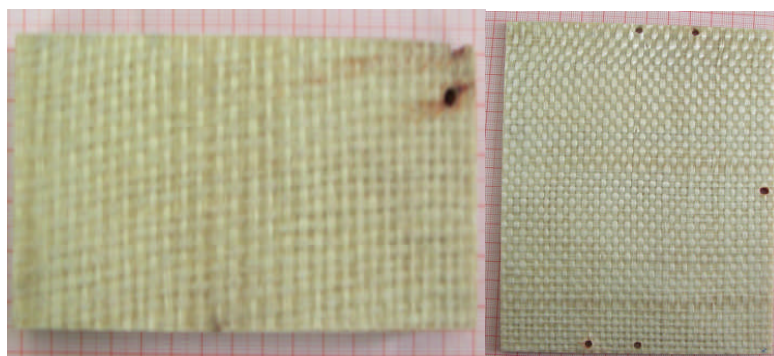


0d

60d

150d

270d



360d

630d

(b) 聚酯玻璃钢

图 4-1 氙灯老化试样照片

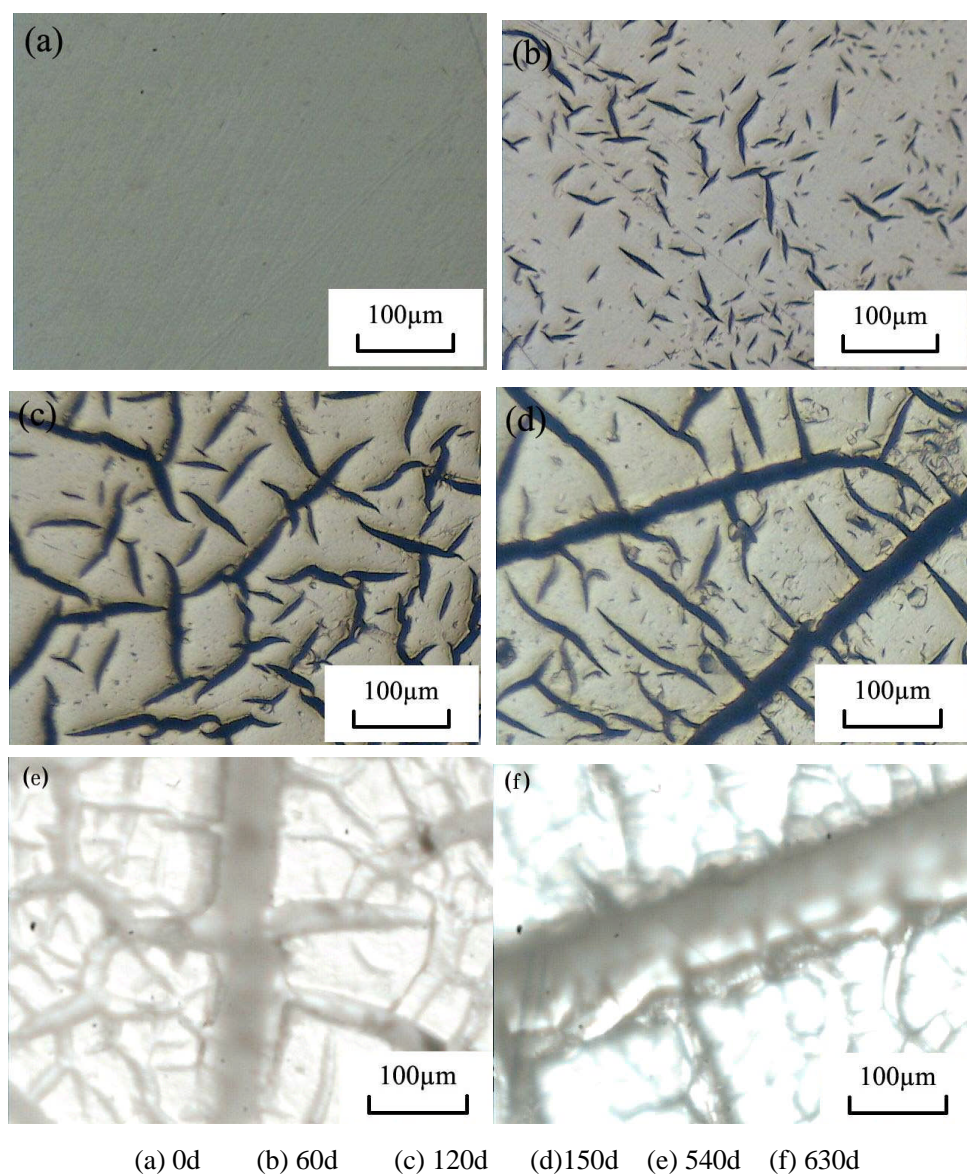


图 4-2 氙灯老化聚酯显微照片

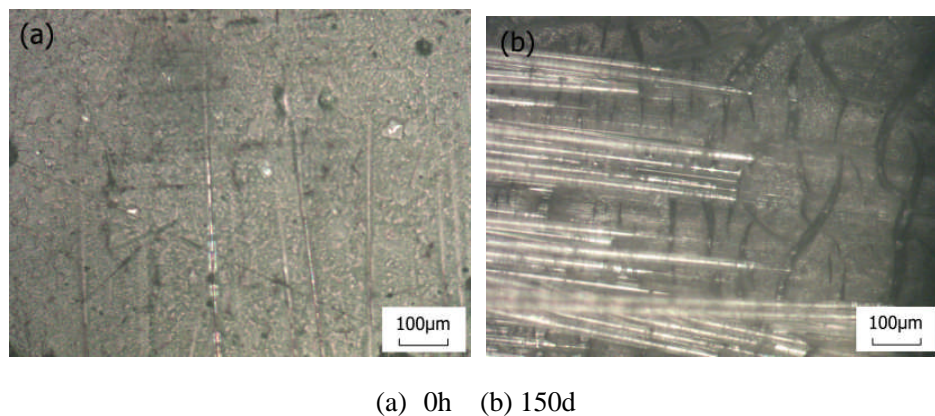


图 4-3 氙灯老化玻璃钢的金相显微照片

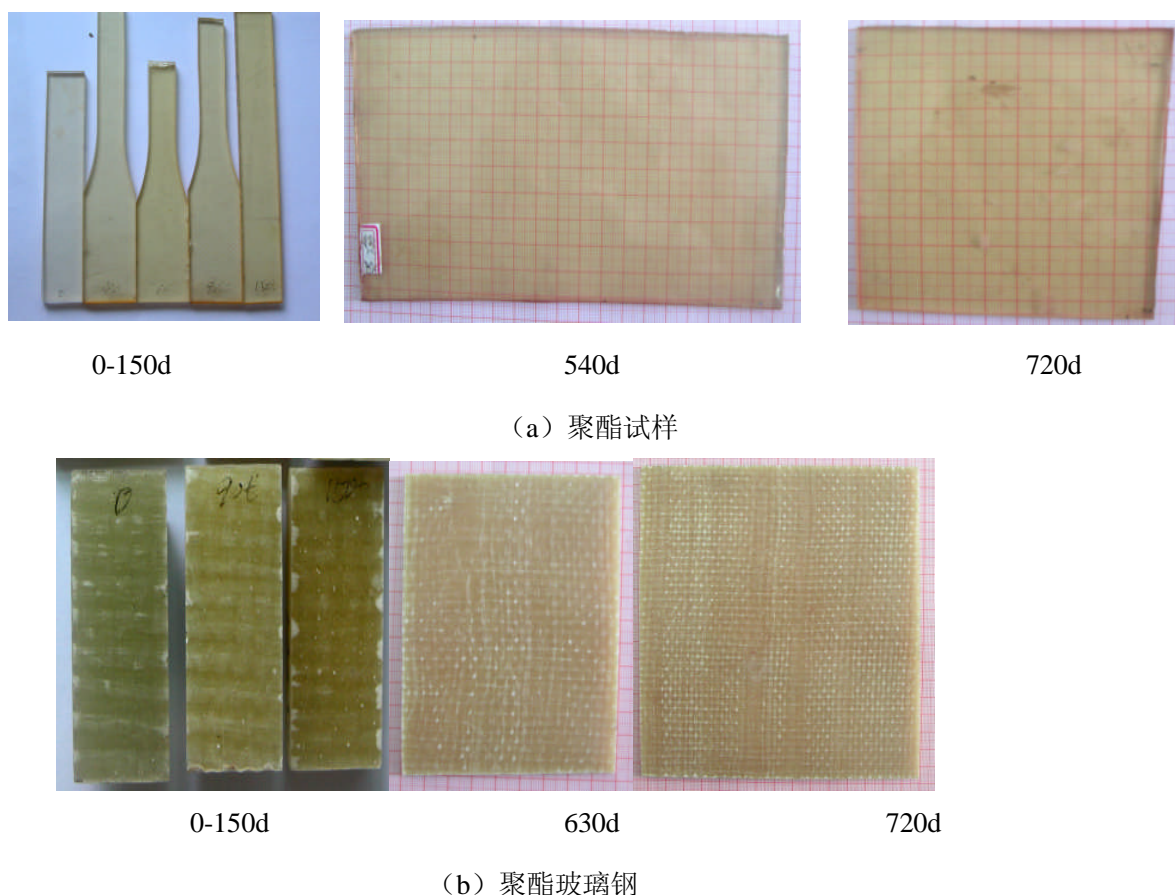


图 4-4 热氧老化试样照片

## 4.2 光泽度和黄色指数的差异

聚酯及聚酯玻璃钢的光泽度和黄色指数分别如图 4-5~图 4-8 所示。（附注：xd-氙灯加速老化，ry-热氧加速老化，下同）

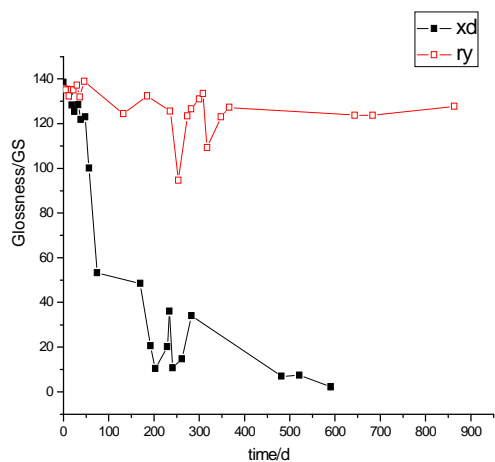


图 4-5 聚酯光泽度与老化时间关系

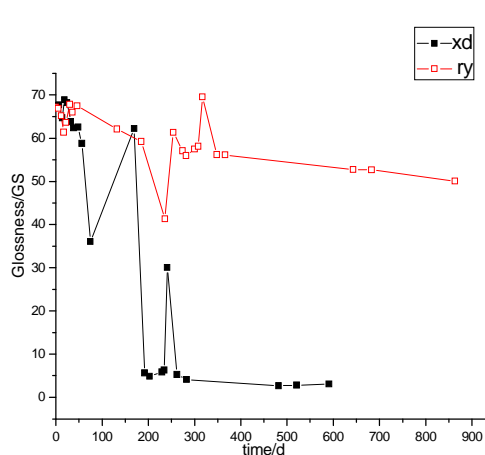


图 4-6 玻璃钢光泽度与老化时间关系

由图 4-5 和图 4-6 可知，聚酯在氙灯老化中光泽度呈下降趋势，且老化前期

剧烈下降,后期逐渐趋近于 OGS,而在热氧老化中光泽度则基本保持着平行状态,光泽度没有降低。聚酯玻璃钢在氙灯老化中光泽度亦呈下降趋势,前期下降急速,后期逐渐趋近于 OGS,而在热氧老化中光泽度则呈缓慢下降趋势。

在氙灯老化中,聚酯和聚酯玻璃钢光泽度前期下降明显,且接近 OGS;热氧老化中,聚酯光泽度变化不大,聚酯玻璃钢的光泽度则微微下降。可以得出:光对材料表面破坏较明显,而热氧对聚酯表面光泽度几乎没明显影响,但它对聚酯玻璃钢有一定影响。

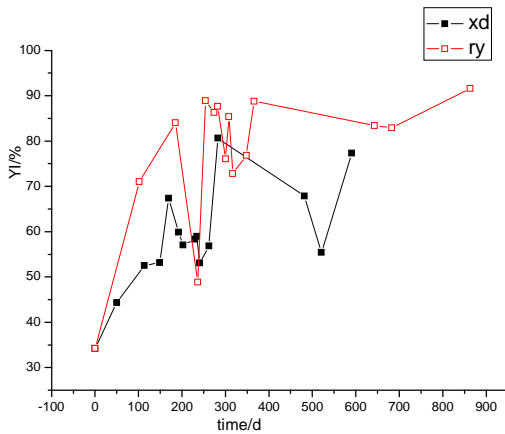


图 4-7 聚酯黄色指数与老化时间关系

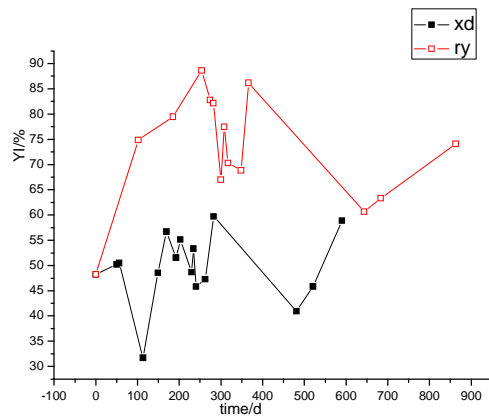


图 4-8 玻璃钢黄色指数与老化时间关系

由图 4-7 和图 4-8 可知,聚酯在氙灯老化和热氧老化中,黄色指数都在上升,前期上升速度较快,后期较平缓,但热氧的黄色指数要大于氙灯的黄色指数。聚酯玻璃钢在氙灯和热氧老化中,黄色指数都是先上升后降低,热氧老化黄色指数大于氙灯老化黄色指数。从中可以得出:热是导致聚酯的变黄的主要因素,而光和水等有降低黄色指数的作用。而聚酯玻璃钢由于存在界面影响,长期老化由于表面树脂与玻纤由于膨胀系数不同,树脂和玻纤界面易受到破坏,甚至树脂从界面处脱落,裸露出玻璃纤维,从而使得表面发白,进而热氧老化中会降低玻璃钢黄色指数;而在氙灯老化中由于其表面受到的界面破坏更加严重,树脂的大量脱落以及玻璃纤维的腐蚀,黄色指数降低更加明显。

### 4.3 失重率的差异

玻璃钢老化后失重率如图 4-9 所示。

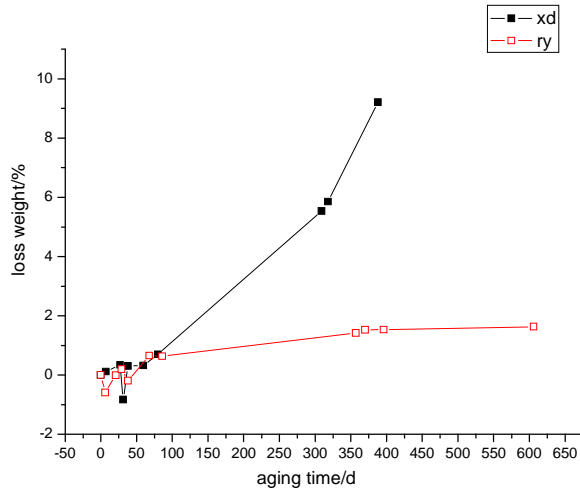


图 4-9 玻璃钢老化失重率与老化时间关系

由图 4-9 可知，随着老化时间的延长，氙灯加速老化的失重率急速增大，经过老化 390d 后失重率达到了 9.21%；热氧加速老化的失重率增大较缓慢，经过 390d 后的失重率为 1.53%，而经过 600d 的失重率也仅仅为 1.63%；从中可以得出：氙灯加速老化比热氧加速老化对聚酯玻璃钢的破坏更严重。

### 4.4 力学性能的差异性

聚酯及聚酯玻璃钢氙灯和热氧加速老化的弯曲强度、拉伸强度和剪切强度，结果分别如图 4-10~图 4-14 所示。

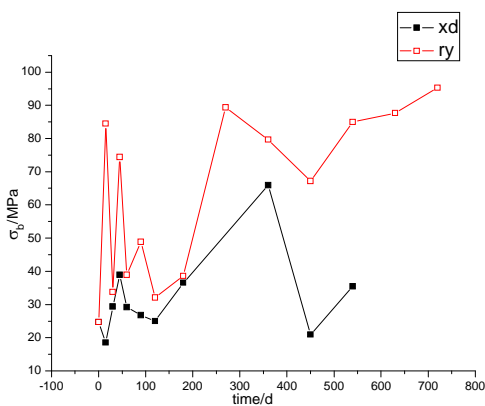


图 4-10 聚酯弯曲强度与老化时间关系

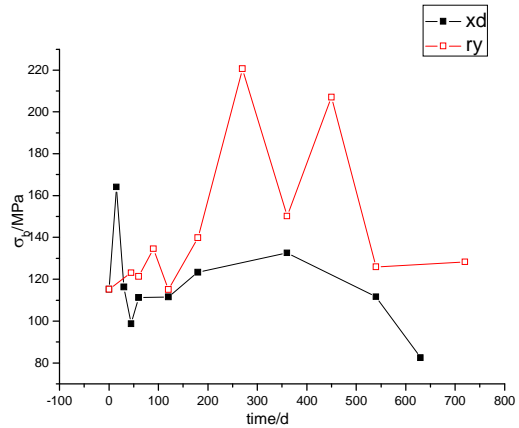


图 4-11 玻璃钢弯曲强度与老化时间关系

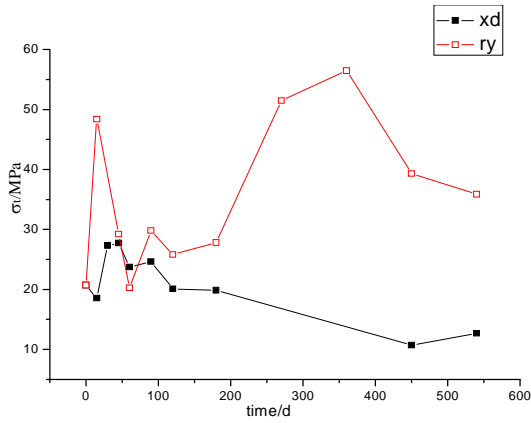


图 4-12 聚酯拉伸强度与老化时间关系

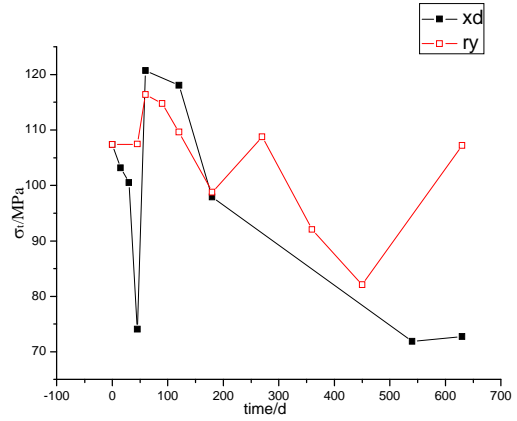


图 4-13 玻璃钢拉伸强度与老化时间关系

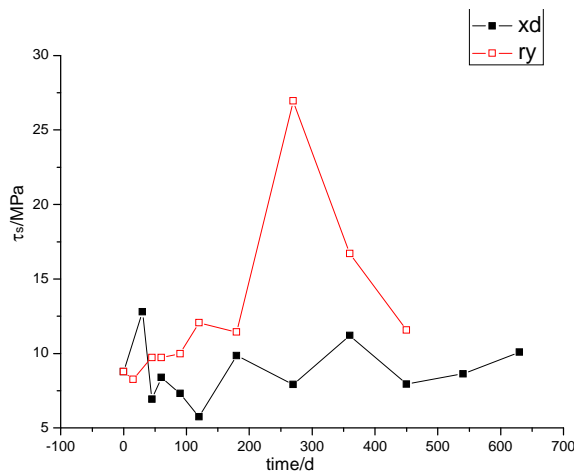


图 4-14 聚酯玻璃钢剪切强度与老化时间关系

由图 4-10 和图 4-12 可知，聚酯热氧老化弯曲强度是一直上升，而拉伸强度则是先上升后下降；氙灯老化弯曲强度先上升后下降，拉伸强度则是稍微上升后缓慢下降。结合两种老化方法环境特点，可以得出：聚酯在热氧老化中以交联为主，弯曲强度和拉伸强度整体属上升；而在氙灯老化前期聚酯的后固化要强于氙灯的老化，因而前期的弯曲强度和拉伸强度要升高，随着老化时间的延长，老化的深入，氙灯老化逐渐大于后固化，后期其强度随之下降。

图 4-11、图 4-13 和图 4-14，分别是聚酯玻璃钢的弯曲强度、拉伸强度和剪切强度与老化时间的关系图，聚酯玻璃钢热氧老化和氙灯老化的强度都是先上升后下降，然而氙灯老化到达峰值的时间较短，下降的时间较长。结合两种老化方法的环境特点，可以得出：聚酯玻璃钢在热氧老化中因受热，分子运动增强，树脂间继续交联，层间交联点增加，增加了层间的结合力，有利于提高聚酯玻璃钢整体强度，而后期由于氧分子及由其引发的自由基的渗透，破坏了玻璃纤维和树脂之间的结合力，而最终导致后期的强度的降低，其中降低最明显的是剪切强度。

在氙灯老化中由于光照而导致温度升高，分子运动增强，树脂间交联加强，前期后固化占主导作用，但时间较短，很快就由于箱体湿度、温差变化及其热和氧气的影响下，玻璃纤维与树脂间的结合力受到破坏，聚酯玻璃钢的强度急剧下降，最后在低强度附近上下波动。

#### 4.5 傅里叶红外光谱测试

对氙灯和热氧老化后不同阶段的试样进行了 FT-IR 测试，结果如图 4-15~图 3-17 所示。

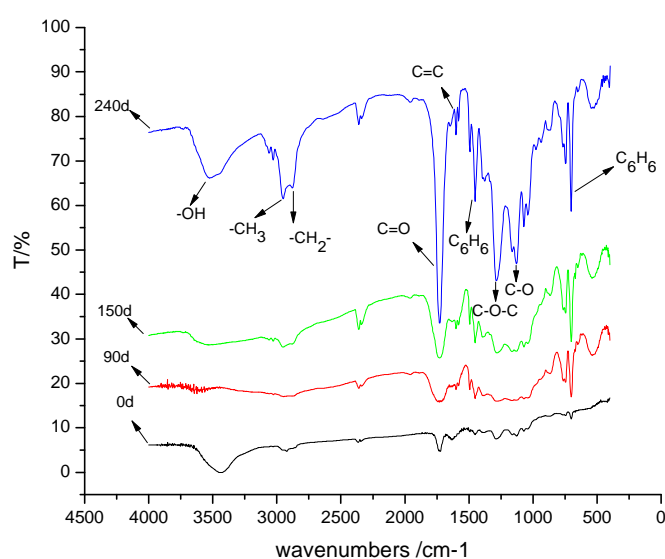


图 4-15 氙灯加速老化不同时间聚酯的 FTIR 图

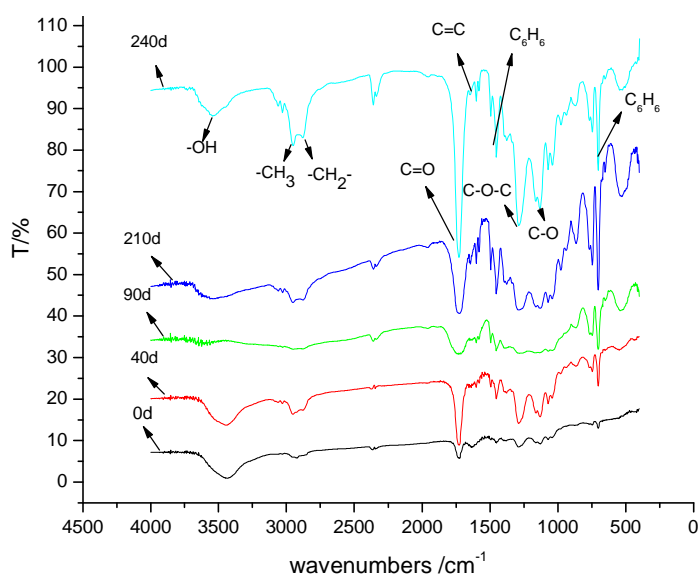


图 4-16 热氧加速老化不同时间聚酯的 FTIR 图

图 4-15 和图 4-16 分别是氙灯加速老化和热氧加速老化后 0d 到 240d 不同时间的聚酯的 FTIR 图, 结合表 3-2 谱带基团对应表, 从中可以看出, 无论是在氙灯老化和热氧老化中, 基团的变化都是:  $\text{—OH}$ 、 $\text{C=O}$ 、苯环在增加,  $\text{C=C}$  先减然后保持不变。这是因为树脂在这段时间的老化是以初步降解为主, 后固化的交联还在继续, 这就导致了  $\text{—OH}$ 、 $\text{C=O}$  和苯环的增加,  $\text{C=C}$  的减少。说明这段时间内, 无论是氙灯老化还是热氧老化, 聚酯整体仍以交联为主, 表面出现了树脂的初步降解, 整体性能属加强阶段。这也与聚酯的力学变化一致。

## 4.6 动态力学性能

对氙灯老化和热氧老化 0-360d 周期内几个点的聚酯试样进行 DMA 温度扫描, 图谱如图 4-17 和图 4-18 所示。

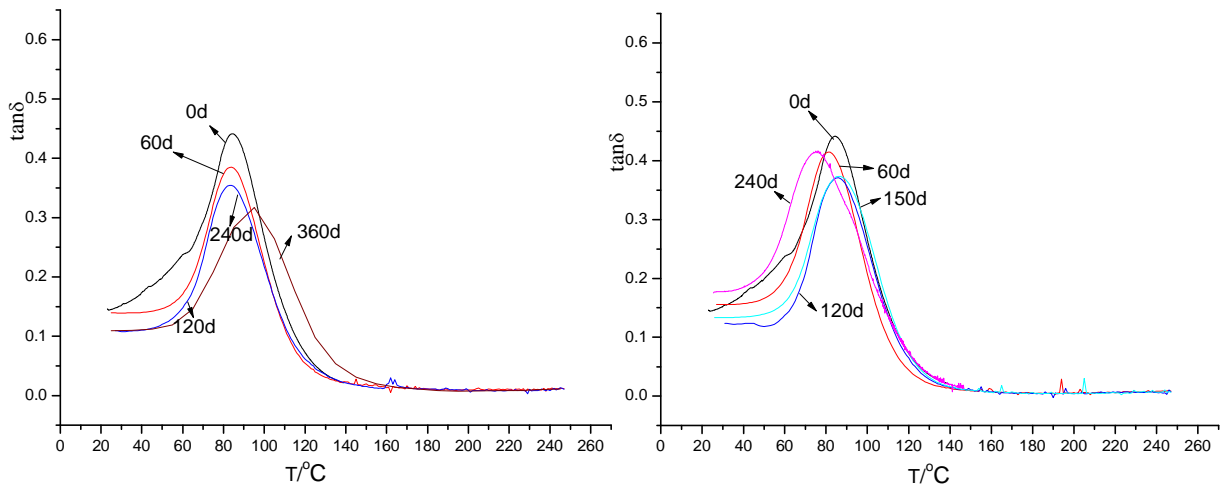


图4-17 氙灯老化聚酯的DMA温度扫描谱图

图4-18 热氧老化聚酯的DMA温度扫描谱图

从图 4-17 中可以看出氙灯老化后耗能因子大小为:  $0\text{d} > 60\text{d} > 120\text{d}$  和  $240\text{d} > 360\text{d}$ , 而  $T_g$  是  $0\text{d}$ 、 $60\text{d}$ 、 $120\text{d}$  和  $240\text{d} > 360\text{d}$ 。

从图 4-18 中可以看出热氧老化后耗能因子大小为:  $0\text{d} > 60\text{d}$  和  $240\text{d} > 120\text{d}$  和  $150\text{d}$ , 而  $T_g$  为:  $0\text{d}$ 、 $120\text{d}$  和  $150\text{d} > 60\text{d} > 240\text{d}$ 。

在 0-360d 这个周期无论氙灯老化和热氧老化的内耗能因子随着老化时间的延长而降低, 分子链的柔性在减小, 而玻璃钢的交联, 增加了分子链间的交联点, 降低了分子链的柔性, 可以证明这个周期内的分子链还在继续交联固化; 而玻璃

转变温度的顺序,则是在后固化中,由于树脂已经成型,因凝胶现象交联还在继续,苯乙烯还在接入分子主链上,分子的柔性相对于凝胶前更加柔顺,增加了分子链的耗能模量,从而耗能因子增加,玻璃转变温度降低,但玻璃钢还处于交联状态。这正与其力学性能变化趋势一致。

### 4.7 X 射线光电子能谱(XPS)

3种老化方式的试样XPS测试的宽扫描结果如图4-19所示。其中包括自然储存(NS)240d、热氧老化(TA)240d、氙灯老化向阳面(PXA)和氙灯老化背阳面(BXA)。根据XPS谱图峰面积,利用灵敏度因子(SF)归一法计算C和O元素个数百分比,见表4-1。

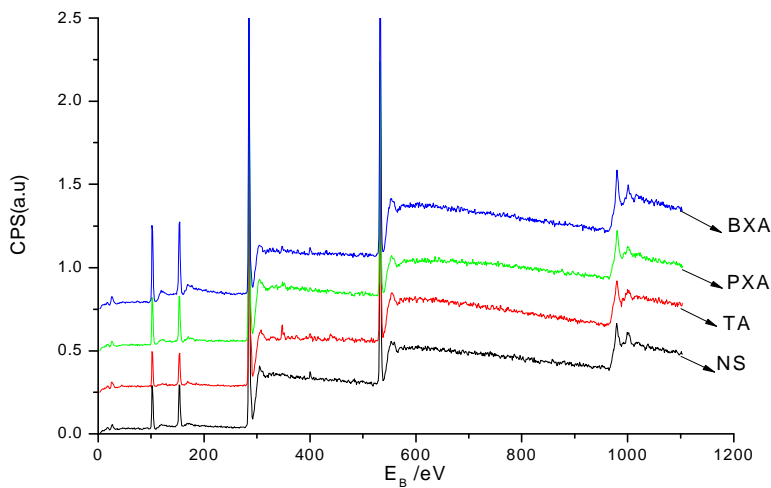


图4-19 试样老化后的XPS谱图

表4-1 试样表面C和O元素相对百分比

老化方式	C1s				O1s			
	峰值 /eV	峰面积 /CPS.eV	灵敏度 因子	原子分数 /%	峰值 /eV	峰面积 /CPS.eV	灵敏度 因子	原子分数 /%
自然老化	284.8	75079.19	0.25	68.08	532.25	61712.83	0.66	23.94
热氧老化	284.8	72099.53	0.25	67.75	532.25	63819.33	0.66	25.65
氙灯老化向阳面	284.8	78415.03	0.25	57.14	532.25	59029.46	0.66	29.59
氙灯老化背阳面	284.8	64478.09	0.25	69.52	532.25	78042.91	0.66	22.39

XPS宽扫描结果(如图4-19所示)显示, 样品表面最强峰为C1s(285 eV)和O1s(532 eV)峰, 同时谱图中还有Si2s(150 eV)和Si2p(100 eV)光电子信号。结合表1可见: 在不同老化环境下样品表面C和O元素个数比不同, 说明不同老化环境下样品的表面老化程度也不相同。氙灯老化240 d试样正面的老化最严重, 样品表面O原子含量占29.59%; 热氧老化240 d样品的表面O原子含量占25.65%; 储存老化240 d的样品表面O原子含量占23.94%; 氙灯老化240 d试样背面的样品表面O原子含量占22.39%。由此可见, 光及温度对材料的表面氧化有促进作用; 水对材料的表面氧化有一定的抑止作用。

根据结合能大小将C1s峰的C分解为C—C、C—O、C=O和O=C—O 4种。取C1s峰的结合能C—C为284.8 eV, C—O为(286.3±0.2) eV, C=O为(287.8±0.2) eV, O=C—O为(289±0.2) eV, 因而相对于C—C, C—O单键的C1s峰比C—C键的C1s峰高1.5 eV左右, C=O的C1s峰大约比C—C和C—H键的C1s峰高3.0 eV, O=C—O的C1s峰比要比C—C和C—H键的C 1s峰高3.9-4.5 eV。将O1s峰O分解C—O和OH、C=O两种。取O1s峰的结合能C—O为(533.6±0.2) eV, OH(C=O)为(532.2±0.2)eV, 因而相对于C—O, OH(C=O)要低1.4eV。对3种老化试样的C1s和O1s进行分峰拟合, 结果如表4-2所示。

表4-2 C1s峰的结合能及相对含量

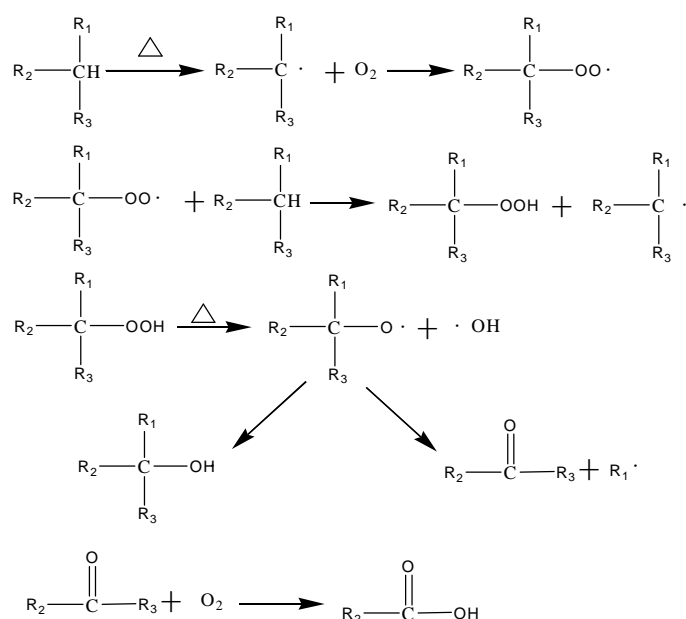
老化方式	C—C		C—O		C=O		COO	
	结合能	百分比/%	结合能	百分比/%	结合能	百分比/%	结合能	百分比/%
自然老化	284.8	87.7	286.3	10.6	287.8	0	289.1	1.7
热氧老化	284.8	83.2	286.3	12.5	287.8	0	289.1	4.3
氙灯老化向阳面	284.8	92.8	286.3	7.2	287.8	0	289.1	0
氙灯老化背阳面	284.8	90.7	286.3	9.1	287.8	0.2	288.7	0

由表4-2可见, 试样表面C—O键所占比例是: 热氧老化 > 储存老化 > 氙灯老化背面 > 氙灯老化正面。这与样品表面氧原子所占比例的排名相矛盾, 但从XPS全谱扫描中可看出, 氙灯老化试样表面的Si的信号强度比其他试样的信号强度强一些, 且从Si2p扫描数据中也可以确定氙灯老化正面的Si元素要比其他试样要

多。说明部分氧原子的光电子信号来源于试样表面的Si，而试样表面的Si元素可能是试样的表面污染，如浇铸成型过程带来的污染。

在储存老化和热氧老化中，不饱和聚酯主要受到温度和空气中氧气的影响。温度升高，分子的热运动加剧，容易使分子链发生断裂并产生自由基，自由基攻击邻近的高分子链，形成自由基链式反应，导致不饱和聚酯的降解。氧气分子首先攻击高分子主链上的薄弱环节，如：双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团和原子，形成高分子过氧自由基或过氧化物，引起此处主链的断裂。随后，过氧自由基分解成烷氧自由基，烷氧自由基可直接形成羟基(C—OH)或经过 $\alpha$ 断裂从而形成羰基(C=O)，羰基再重复前面的过程生成酸、酯基(O=C—O)，因此，储存老化和热氧老化中的羟基(C—O)和酸、酯基(O=C—O)有所增加。老化后，烷氧自由基先形成C—O和C=O，C=O再经过氧化生成O=C—O。C—O和O=C—O是热氧老化后的表面基团。

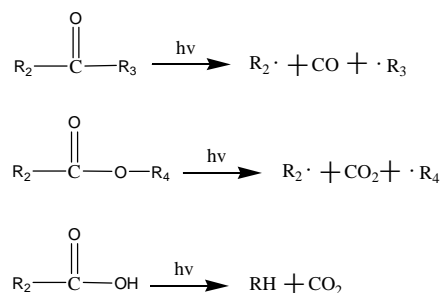
反应历程如下：



在氙灯老化中，不饱和聚酯由于吸收了紫外光等的能量，容易形成电子激发态，这种激发态分子可能有2种变化：一种是通过光物理过程，将吸收的光能转变成荧光、热能或传递给其他分子的方式释放出去，使激发态分子恢复到基态；另一种是产生光化学过程，使聚合物破坏。在有空气的环境下，容易与氧共同促成不饱和聚酯光氧降解。光氧降解的机理与热氧降解的机理很相似，都是按引发

反应、增长反应和终止反应3个阶段进行的。只是光氧降解的激发源较热氧降解更多，而且光氧降解比热氧降解使材料的老化更加严重。其前期的形成的过氧化物的历程是一样的，不同的是在于分解历程。因此，XPS谱图中氙灯老化试样的C=O和O=C-O几乎都为0。氙灯背光面残留了少许C=O，主要原因背光面相对于曝光面受到的光影响要少点。

分解历程：



## 4.8 讨论

通过对聚酯和聚酯玻璃钢在氙灯老化和热氧老化中表面形貌、光泽度、黄色指数、失重率和力学性能上的变化对比，采用FT-IR、DMA和XPS进行其微观分析。可归纳：

在氙灯老化中，聚酯颜色变黄并逐渐加深，表面出现龟裂现象且裂痕越来越大，光泽度下降明显并趋近于0GS，失重率大，力学性能是先上升后下降；在0-240d内表面基团OH、C=O、C—H、苯环在增加，C=C先减然后保持不变，0-360d内耗能因子大小为：0d>60d>120d和240d>360d，而Tg是0d、60d、120d和240d>360d；虽表层最先老化的树脂的C=O和COOH开始分解了，但只影响聚酯的表面性能，并没有深入降解。证明了在老化0-360d内聚酯仍于交联为主，这与力学性能变化一致；聚酯玻璃钢的颜色变黄并逐渐发白，表面出现树脂的脱落和玻璃纤维的裸露，光泽度下降明显基本趋近于0GS，强度也是先上升后下降；

在热氧老化中，聚酯颜色变黄并逐渐加深，表面光泽度则不受影响，失重也不明显，强度是也是先上升后下降，大于氙灯老化时的强度，且强度下降的时间较氙灯老化要晚。在0-240d内表面基团OH、C=O、C—H、苯环在增加，C=C先减然后保持不变，0-360d耗能因子大小为：0d>60d和240d>120d和150d，而Tg为：0d、120d和150d>60d>240d。XPS也表明树脂表面只出现了初步降解，主链

上的薄弱环节受到氧气分子攻击生成烷氧自由基，烷氧自由基先形成 $C-O$ 和 $C=O$ ， $C=O$ 再经过氧化生成 $O=C-O$ ，并没有进一步发生降解；聚酯玻璃钢的颜色经过变深黄至黄褐色，光泽度略有下降，强度也是先上升后下降，且强度整体上都大于氙灯老化时的强度，并老化下降时间点较氙灯老化要晚。

#### 4.9 本章小结

- (1) 热是导致聚酯玻璃钢颜色加深的主导因素，光是导致聚酯玻璃钢表面树脂龟裂和脱落的主导因素。
- (2) 氙灯老化和热氧老化后玻璃钢的强度都是先上升后下降，但氙灯老化强度达到峰值的时间较短，下降时间较长。
- (3) 热氧老化中，聚酯树脂主链上的薄弱环节受到氧气分子攻击生成烷氧自由基，烷氧自由基先形成 $C-O$ 和 $C=O$ ， $C=O$ 再经过氧化生成 $O=C-O$ 。热氧老化后玻璃钢表面最终生成的基团是 $C-O$ 和 $O=C-O$ 。
- (4) 氙灯老化中，前期的老化反应和热氧老化反应相似，后期的老化以 $O=C-O$ 基团的降解反应为主，并生成更多的自由基，引发更多分子链的降解。
- (5) 氙灯加速老化比热氧加速老化对聚酯玻璃钢破坏更大。

## 第 5 章 填料对聚酯玻璃钢老化影响

填料是加入聚酯玻璃钢中改善某种性能或降低成本而本身又具有相对惰性的物质。在不饱和聚酯玻璃钢实际生产运用中，使用颗粒状填料已经有多年的历史了。人们认识到适当地使用填料可以降低复合材料的成本，减少玻璃钢成型时的体积收缩，防止翘曲、龟裂及平衡内部裂纹等作用。填料在聚酯玻璃钢中的使用是十分普遍的。而填料对聚酯玻璃钢的老化的影响，这方面的研究尚未见报道。

通过含填料玻璃钢和玻璃钢两种聚酯玻璃钢在氙灯加速和热氧加速老化中各种性能变化来探讨填料对聚酯玻璃钢老化的影响。

### 5.1 填料对表面形貌的影响

对不同老化阶段加入填料和未填料的聚酯玻璃钢进行数码照片采集，照片如图 5-1 和图 5-2 所示。

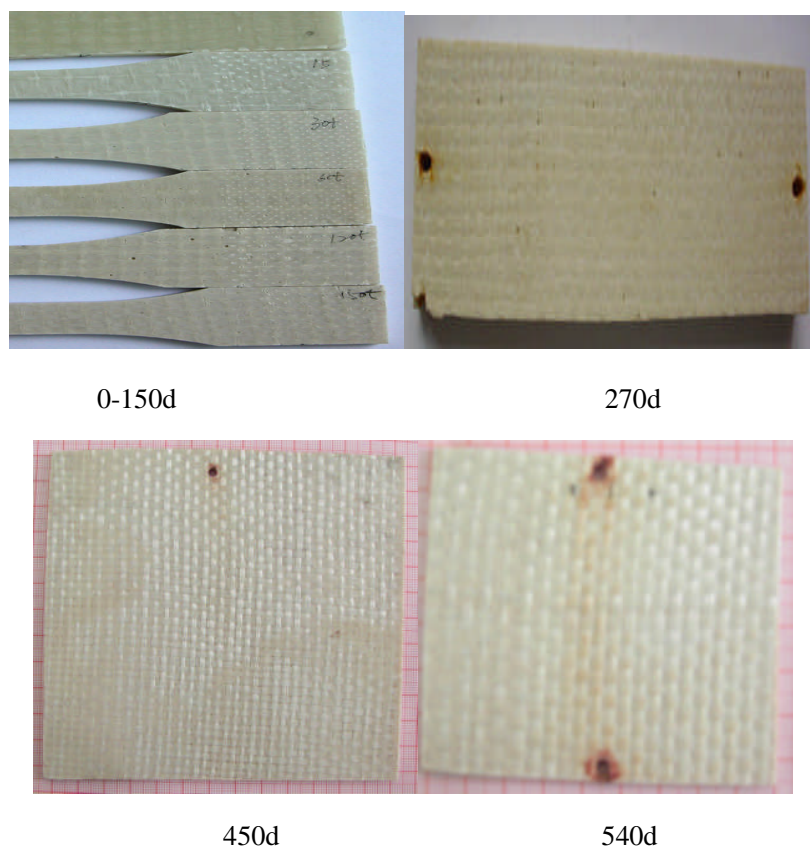
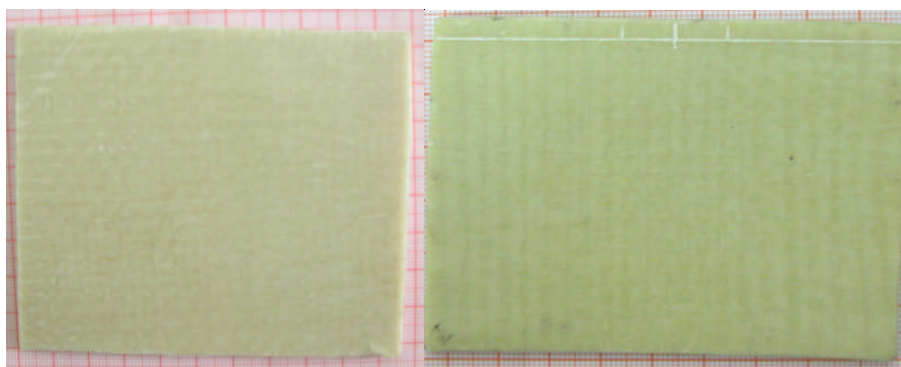


图 5-1 含填料玻璃钢氙灯老化试样照片



0-150d



630d

720d

图 5-2 含填料玻璃钢热氧老化试样照片

图 5-1 和图 5-2 分别是含填料玻璃钢在氙灯老化和热氧老化后不同时间的表观照片，对比于图 4-1 和图 4-2 中没有填料的玻璃钢的表观照片，可以发现：在氙灯老化中含填料玻璃钢的颜色由淡青色逐渐变白色，再变成浅褐色，最后又变成白色，并可见裸露的纤维；无填料玻璃钢的颜色则是由淡青色直接变成白色，且表面要比有填料玻璃钢光洁些。在热氧老化中含填料玻璃钢的颜色由淡青色变成深黄色再变青，而无填料玻璃钢的颜色则是由淡青色变成深黄色，表面也要比有填料玻璃钢光亮。

在氙灯老化中填料使得玻璃钢的颜色相对于无填料玻璃钢要淡些，而且在老化过程中，由于填料的作用，中间会出现变白，而且提前使得玻璃钢变白。但最后都发生表面树脂的脱落，裸露出玻璃纤维。在热氧老化中同样填料使得玻璃钢的颜色相对于无填料玻璃钢要淡一些，偏白，而且随着老化时间的延长，玻璃钢颜色变黄，最后又由于填料的析出玻璃钢又变青了。

## 5.2 填料对光泽度和黄色指数的影响

氙灯和热氧老化个周期中玻璃钢表面的光泽度和黄色指数，结果如图 5-3 所示。

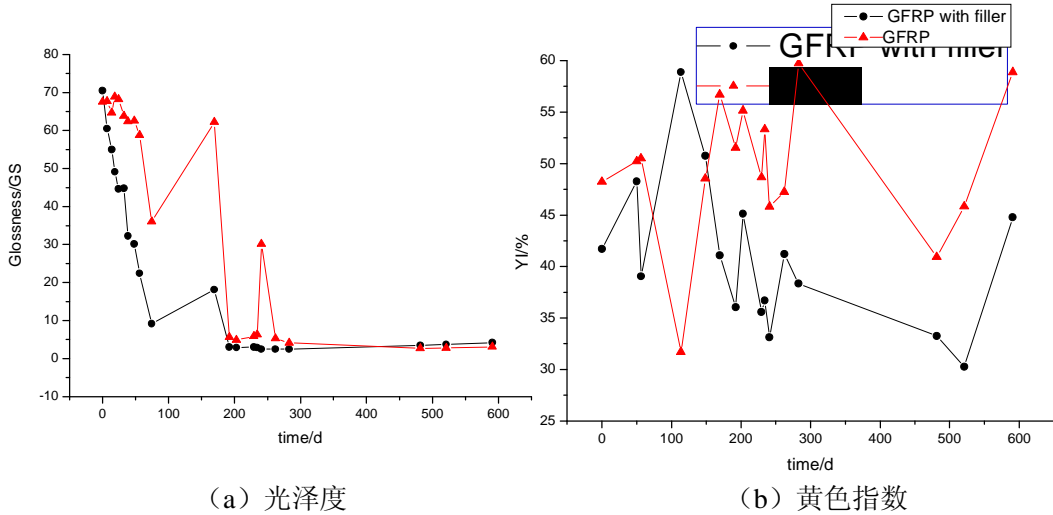


图 5-3 含填料玻璃钢和玻璃钢氙灯老化光泽度和黄色指数与老化时间关系

由图 5-3 可知，在氙灯老化中，含填料玻璃钢和无填料玻璃钢的光泽度都呈下降趋势，最后都接近于 0GS，但在老化过程无填料玻璃钢的光泽度都大于含填料玻璃钢。含填料玻璃钢的黄色指数是先上升后下降，且开始含填料玻璃钢黄色指数比无填料玻璃钢小些，到达峰值时间也较无填玻璃钢短。可以得出填料在玻璃钢氙灯老化中，致使聚酯玻璃钢表面光泽度下降，而由于填料的存在，树脂和玻璃纤维结合力下降，较早出现了表面树脂的脱落，裸露出玻璃纤维，从而使得玻璃钢表面发白，黄色指数较早下降。

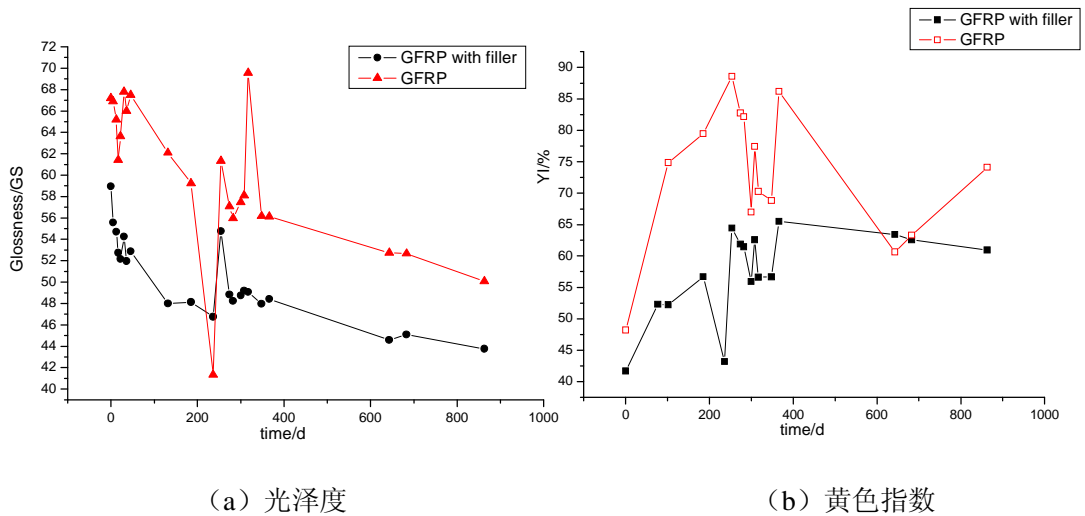


图 5-4 含填料玻璃钢和玻璃钢热氧老化光泽度和黄色指数与老化时间关系

由图 5-4 可知，在热氧老化中，含填料玻璃钢和无填料玻璃钢的光泽度都呈现下降趋势，但下降趋势较氙灯平缓。无填料玻璃钢的黄色指数是先上升后下降，含填料玻璃钢的黄色指数是先上升后微微下降，但整体上仍低于无填料玻璃钢。从中可以得出，填料在玻璃钢热氧老化中，致使玻璃钢表面光泽度下降，而由于填料的存在黄色指数整体都低于无填料玻璃钢，但由于填料有防止翘曲、龟裂及平衡内部裂纹的作用，且由于热氧老化的老化效果有限，对无填料玻璃钢只产生表面细微龟裂，少量树脂脱落，黄色指数下降，于是含填料玻璃钢下降的趋势就更加缓慢，故其黄色指数下降较有填玻璃钢缓慢。

### 5.3 填料对力学性能的影响

含填料玻璃钢和玻璃钢的弯曲强度、拉伸强度和剪切强度，结果如图 5-5~图 5-7。

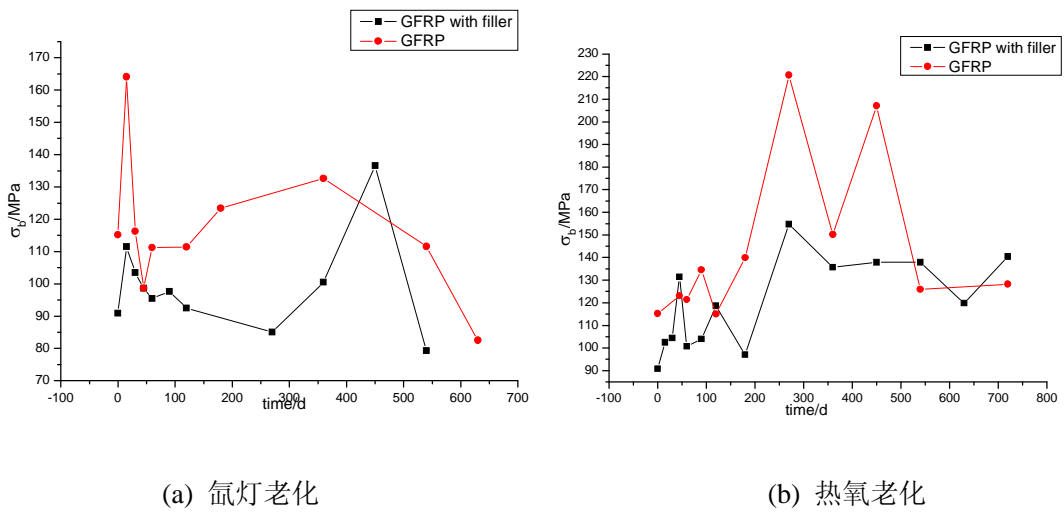


图 5-5 含填料玻璃钢和玻璃钢弯曲强度与老化时间关系

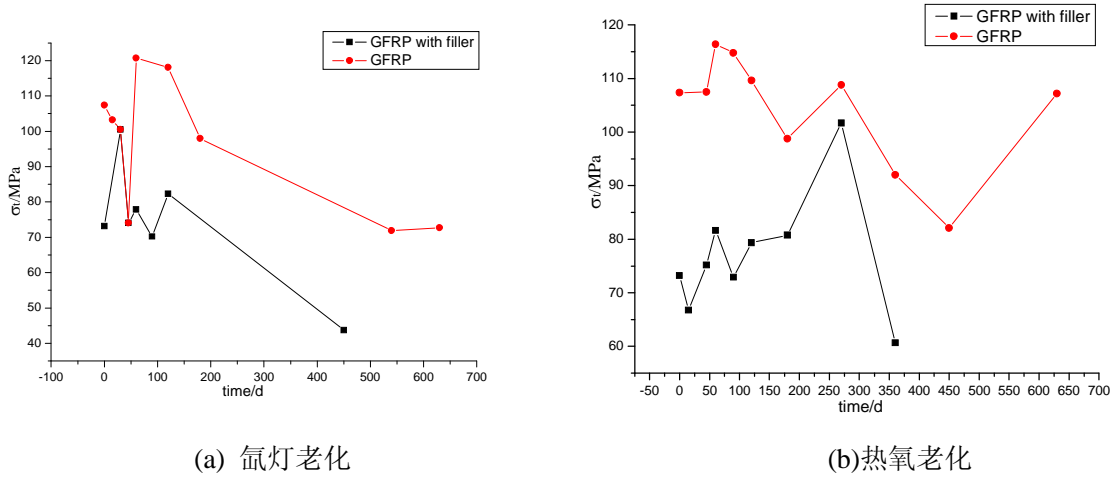


图 5-6 含填料玻璃钢和玻璃钢拉伸强度与老化时间关系

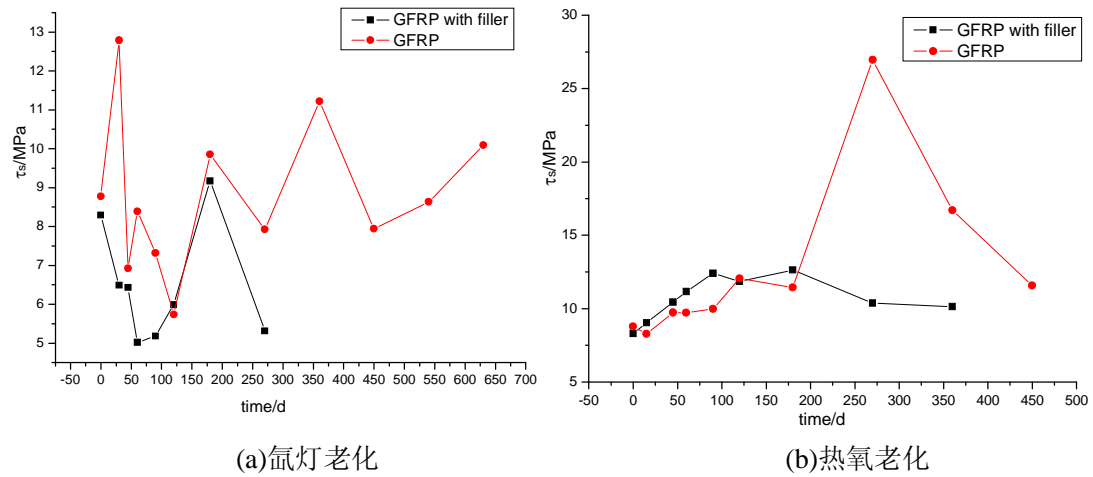


图 5-7 含填料玻璃钢和玻璃钢剪切强度与老化时间关系

由图 5-5、图 5-6 和图 5-7 可知，在氙灯老化中，无填料玻璃钢和含填料玻璃钢弯曲强度和拉伸强度以及无填料玻璃钢的剪切强度都是先上升后下降，但含填料玻璃钢的剪切强度则是先下降再升高再下降。在热氧老化中，无填料玻璃钢和含填料玻璃钢的弯曲强度、拉伸强度和剪切强度都是先上升后下降的过程，但含填料玻璃钢和玻璃钢在老化前期的剪切强度相差不大，且含填料玻璃钢稍大于无填料玻璃钢，整体上仍是无填料玻璃钢强度大于含填料玻璃钢。总体来说，氙灯老化相对于热氧老化到达峰值的时间较热氧老化时间短，下降的时间较多。结合两种老化环境，对比含填料玻璃钢和玻璃钢的力学性能，可以得出：玻璃钢加入填料后整体力学性能要下降，但老化力学性能变化趋势一致；在氙灯老化中，由于光照而导致环境以及试样温度升高，分子运动增强，树脂间交联加强，前期

后固化为主体，但这个过程时间较短，很快由于环境中水分，温差变化及其热氧的作用，玻璃钢表面开始出现树脂的脱落，玻璃纤维的裸露，玻璃纤维与树脂间的结合力下降，力学性能急剧下降，随即在低强度内上下波动。在热氧老化中，由于受热，分子运动增强，树脂间继续交联，层间交联点增加，增加了层间结合力，有利于提高玻璃钢整体力学性能，而后期由于氧分子及由其引发的自由基的渗透，破坏了玻璃纤维和树脂之间的结合力，而最终导致后期的力学性能的降低，其中降低最明显的为剪切强度。而加入填料后对其树脂间，树脂玻璃纤维间的结合有一定的阻碍作用，降低了他们之间的结合力，降低了玻璃钢的整体力学性能，特别是在氙灯老化中剪切强度，由于玻璃钢内部层与层之间的结合受到填料的影响，结合较缓慢，外界破坏因子更易破坏层间结合力，随即出现了剪切强度一开始就下降后升高再下降势态。但在热氧老化中前期由于受到的破坏因子影响较小，而又由于前期层与层之间树脂还在交联，而填料在树脂和玻璃纤维之间有一定相互作用力，所以热氧中玻璃钢剪切强度相差不大，含填料玻璃钢剪切强度稍微大于无填料玻璃钢。

## 5.4 讨论

通过对含填料玻璃钢和玻璃钢在表面形貌、光泽度、黄色指数和力学强度方面的对比，探讨填料在玻璃钢上运用对玻璃钢性能的影响，可以发现加入填料以后，由于填料的析出等原因，增加了玻璃钢老化后表面颜色的变化，玻璃钢的光泽度下降，黄色指数减小。但在氙灯加速老化中，由于填料的存在，水分、温度、氧气、更容易使得玻璃钢表面的树脂脱落，从而加快了黄色指数的下降，而在热氧老化中，由于填料有防止翘曲、龟裂及平衡内部裂纹的作用，且由于热氧老化的老化效果有限，对无填料玻璃钢只产生表面细微龟裂，少量树脂脱落，延缓了其黄色指数的下降。在力学强度方面，由于填料的加入树脂玻璃纤维间的结合有一定的阻碍作用，降低了他们之间的结合力，降低了玻璃钢的整体力学性能，特别是在氙灯老化中剪切强度，由于玻璃钢内部层与层之间的结合受到填料的影响，结合较缓慢，外界破坏因子更易破坏层间结合力，随即出现了剪切强度一开始就下降后升高再下降势态。但在热氧老化中前期由于受到的破坏因子影响较小，而又由于前期层与层之间树脂还在交联，而填料在树脂和玻璃纤维之间有一

定相互作用力，所以热氧中玻璃钢剪切强度相差不大，含填料玻璃钢剪切强度稍微大于无填料玻璃钢。

## 5.5 本章小结

- (1) 填料会降低玻璃钢的光泽度和力学性能；
- (2) 填料增加了玻璃钢表面颜色变化；
- (3) 填料加快了氙灯加速老化黄色指数的下降，却减缓了热氧加速老化黄色指数的下降；
- (4) 填料减缓了玻璃钢层与层之间的交联速度，却稍微增加层与层之间的结合力。

## 第 6 章 涂层对聚酯玻璃钢老化影响

随着聚酯玻璃钢使用的日益广泛，由于受到外界环境中的阳光、湿度、氧气和温度的影响，玻璃钢的老化现象也越来越频繁出现，进而影响着玻璃钢的进一步的推广应用。而随着经济的发展，市场迫切需要外观好、性价比高的玻璃钢，以提高玻璃钢与其他材料的竞争性。为了解决上述矛盾，人们开发了许多工艺方法，总的来说有两类：内部改性和表面涂装。而由于表面涂装拥有无需改变玻璃钢制品的配方、工艺条件和适应性强的优点，在实际生产生活中运用的更广泛。因此，研究带有表面涂装的玻璃钢的老化，如何实现玻璃钢良好的表面性能和其他功能，延长玻璃钢的使用寿命，降低使用成本，对于开拓玻璃钢的应用领域和充分发挥其优点具有重要意义。

通过覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢在氙灯加速老化和自然曝露老化下力学性能的对比，来研究涂层对聚酯玻璃钢老化的影响。

### 6.1 氙灯老化后玻璃钢力学性能变化

覆涂层的含填料玻璃钢和无涂层含填料玻璃钢在氙灯老化下各老化周期下的弯曲强度和拉伸强度，结果见图 6-1。

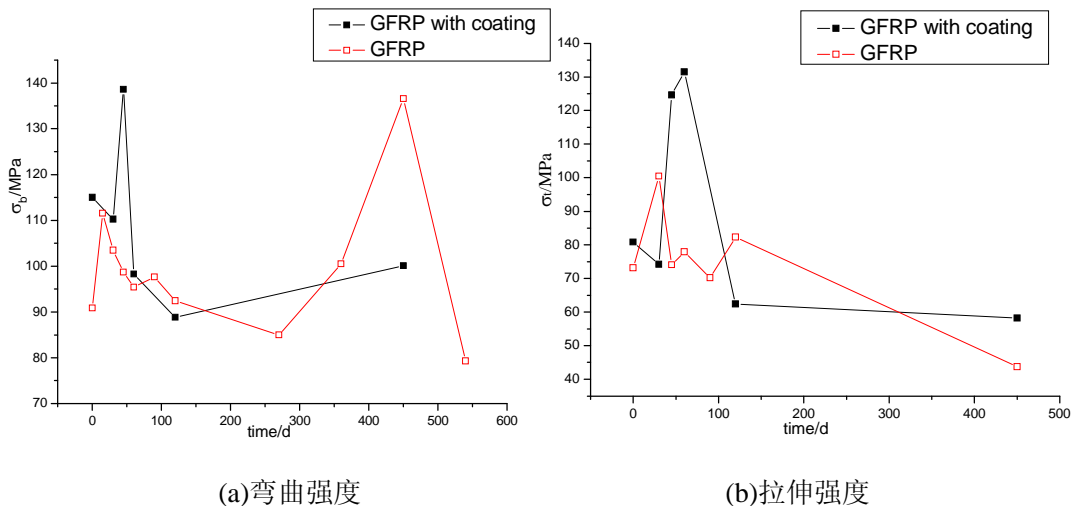


图 6-1 覆涂层玻璃钢和无涂层含填料玻璃钢氙灯老化力学性能与老化时间关系

由图 6-1 可知，在氙灯老化中，覆涂层含填料玻璃钢和无涂层含填料玻璃钢的弯曲强度和拉伸强度的变化趋势都是先上升后下降，上升时间短，且覆涂层含

填料玻璃钢的强度整体上要大于无涂层含填料玻璃钢，且稍微延缓玻璃钢到达最大值的时间，体现了覆涂层延缓玻璃钢老化的作用；可见，在氙灯老化中涂层对含填料玻璃钢具有提高力学性能的作用，有降低老化速率的作用。

## 6.2 自然老化后玻璃钢力学性能变化

采用了在户外曝露老化中老化的覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢的弯曲性能和拉伸强度数据做对比，结果见图 6-2 和图 6-3。

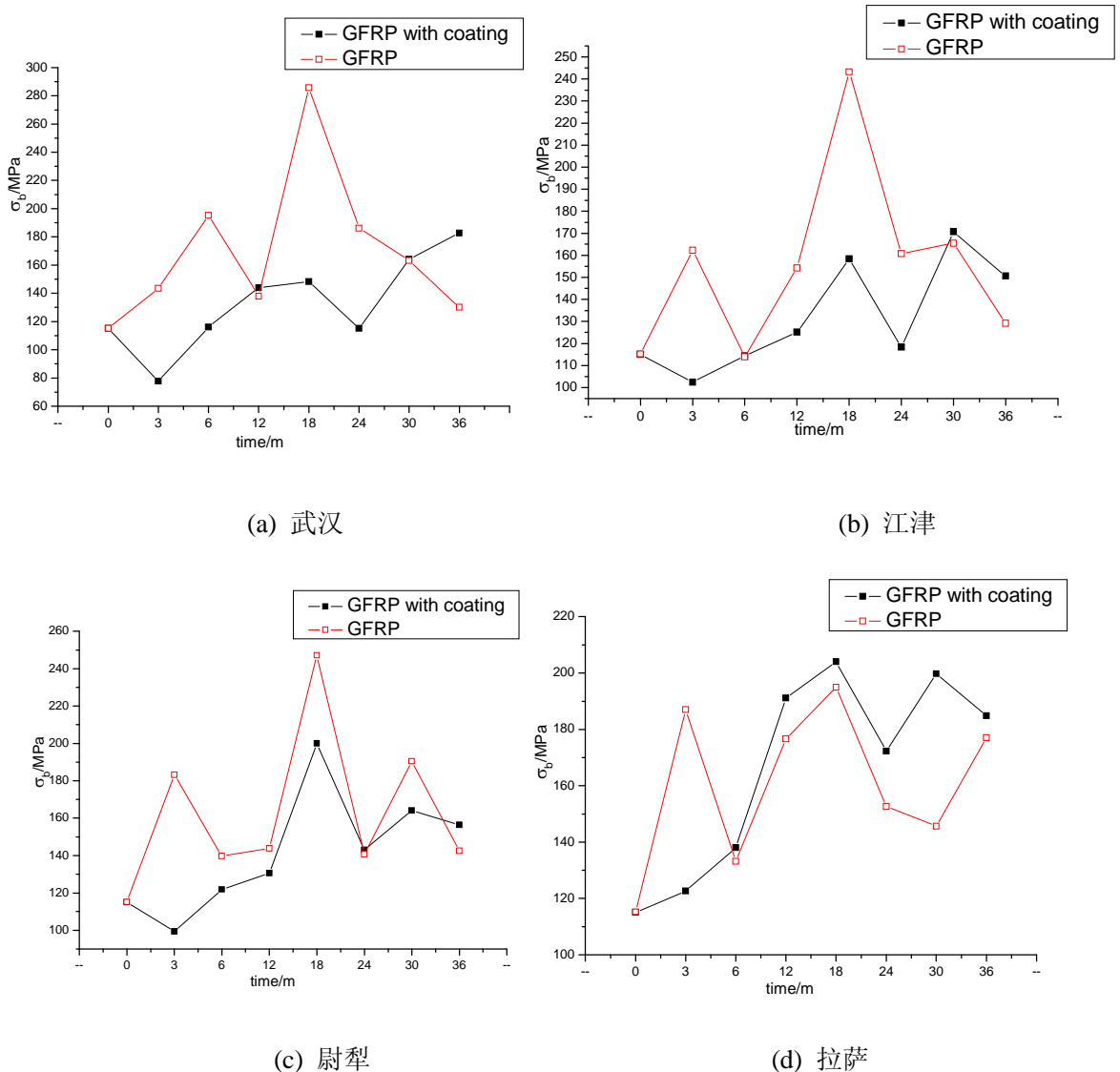


图 6-2 覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢户外曝露老化弯曲强度与曝露时间关系

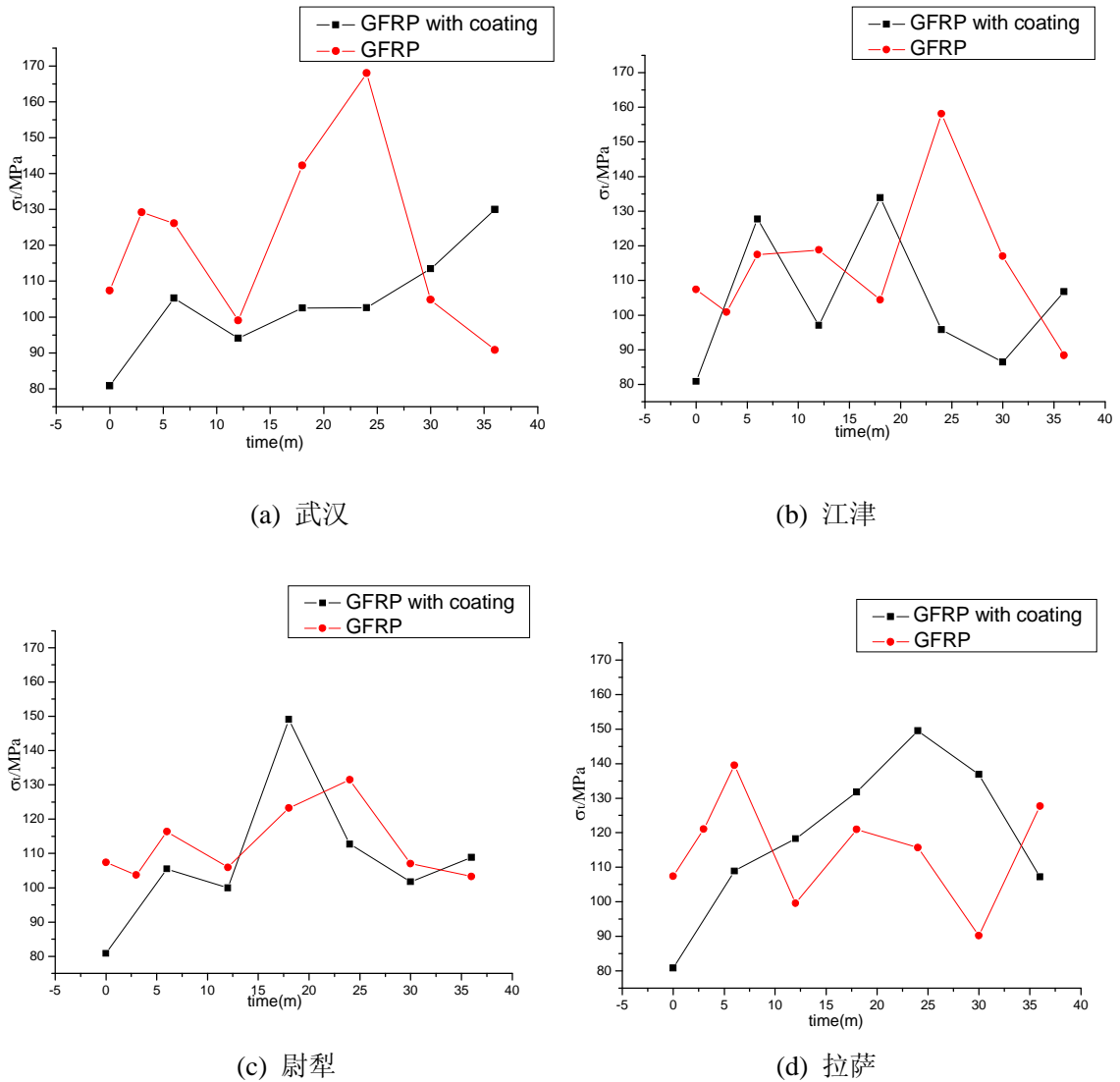


图 6-3 覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢户外曝露老化拉伸强度与曝露时间关系

由图 6-2 和图 6-3 可知，覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢的弯曲强度，在武汉、江津和尉犁时，无涂层玻璃钢的弯曲强度大于覆涂层玻璃钢，且变化趋势都是先上升后下降，覆涂层玻璃钢的弯曲强度的变化趋势则是先稍微下降后上升再从下降；在拉萨时，无涂层玻璃钢的弯曲强度在 6m 前都大于覆涂层玻璃钢，其后都小于覆涂层玻璃钢。

覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢的拉伸强度，在武汉、江津和尉犁时，整体上无涂层玻璃钢大于覆涂层玻璃钢，且变化趋势是都是先上升后下降。在拉萨时，无涂层玻璃钢的弯曲强度在 6m 前都大于覆涂层玻璃钢，其后都小于覆涂层玻璃钢。

可见在自然曝露老化试验中，涂层对玻璃钢有降低其弯曲强度和拉伸强度的

效果，且都有延缓老化的作用。

### 6.3 讨论

氙灯老化中，由于试样是含填料玻璃钢，水分、温差和氧气对其的力学性能的影响较大，而涂层能阻挡水分和氧气的渗入，能减少这些因子对玻璃钢层与层之间的结合的破坏，故覆涂层玻璃钢的弯曲强度和拉伸强度大于无涂层玻璃钢；而涂层也能减少阳光对含填料玻璃钢的曝晒，能延缓玻璃钢的老化。

自然曝露老化中，由于试样是无填料的聚酯玻璃钢，水分和氧气对其力学性能的影响有限，而温差对相同老化地点的覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢的影响是相同的，故致使覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢力学性能不同的主要因素在于涂层本身，覆涂层玻璃钢和无涂层玻璃钢弯曲强度对比，可以看出，覆涂层玻璃钢的弯曲强度和拉伸强度前期都小于无涂层玻璃钢。可以得出：涂层在老化开始的时候受到阳光的照射，发生了光氧老化，产生了老化自由基，自由基随即渗入到玻璃钢内与玻璃钢链段发生反应，玻璃钢随即开始老化，但由于涂层产生的自由基有限，所以渗入到玻璃钢中的自由基也是有限的，而玻璃钢的后固化却是一直进行的，且前期的固化较明显，这可以从玻璃钢中体现，所以出现了前期的稍微下降，而整体强度前期都要小于玻璃钢的强度，但随着后期后固化的降低，而老化自由基的增加，则出现了老化占优的现象，整体力学性能大于玻璃钢，而玻璃钢则由于其没有涂层，后期表面树脂易脱落，在阳光下后暴露出来的树脂也易产生老化自由基，更加重了材料的老化，整体力学性能后期明显下降。覆涂层玻璃钢到达峰值的时间比无涂层玻璃钢到达峰值时间长，也证明了涂层有延缓老化的作用。

### 6.4 本章小结

- (1) 涂层降低玻璃钢力学性能。
- (2) 涂层有阻挡水分和氧气渗入聚酯玻璃钢的作用，能延缓玻璃钢老化；

## 第7章 聚酯玻璃钢室内外老化相关性

为了评价玻璃钢在西部大气环境下耐老化性能,自然曝露老化无疑是最重要最可靠的老化试验方法,但是由于自然曝露老化试验周期较长,玻璃钢要达到较好的效果,有的需要几年甚至几十年。为了缩短试验周期,在较短的时间内获得玻璃钢老化试验结果,越来越多的研究者采用室内加速的老化方法,在不改变玻璃钢老化机理或者尽量减少新的老化形式的前提下,探索玻璃钢西部环境曝露老化和室内加速老化试验的相关性,从而为实际预测玻璃钢的服役期提供可靠的依据。

在户外使用的玻璃钢主要运用的是其力学性能,所以在研究玻璃钢户外曝露老化和室内加速老化间的相关性,应以力学性能为表征手段。

本章主要以聚酯玻璃钢为研究对象,以其力学性能作为表征手段研究玻璃钢的户外曝露老化和室内加速老化之间的相关性。

### 7.1 聚酯玻璃钢室内外力学性能变化规律

#### 7.1.1 聚酯玻璃钢室内外弯曲强度变化

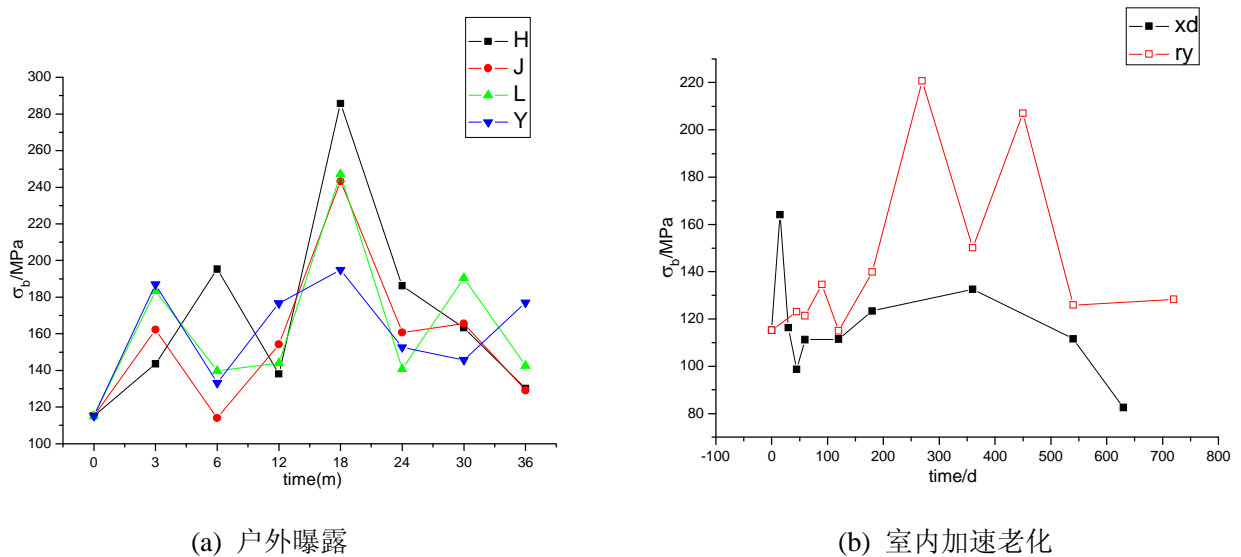


图 7-1 室内外弯曲强度与老化时间关系

由图 7-1 可知，户外曝露老化实验中的四个地方的弯曲性能变化规律：玻璃钢的弯曲强度在 160MP 上下起伏，但整体上仍处于一个先上升后下降的范围内，玻璃钢弯曲强度在 0m 到 18m 处于上升阶段，18m 到 36m 处于下降阶段。室内加速老化试验中热氧和氙灯老化的弯曲性能变化规律：氙灯，先上升后下降，前期上升阶段时间较短，后期下降时间较长；热氧，也是先上升后下降的趋势，0d 到 300d 属于上升阶段，300d 到 720d 属于下降阶段。

综合室内外玻璃钢弯曲性能变化规律，可以发现在室内外环境中玻璃钢老化趋势是相同的，都是先上升后下降的趋势，只是上升时间长短不同。

### 7.1.2 聚酯玻璃钢室内外拉伸强度变化

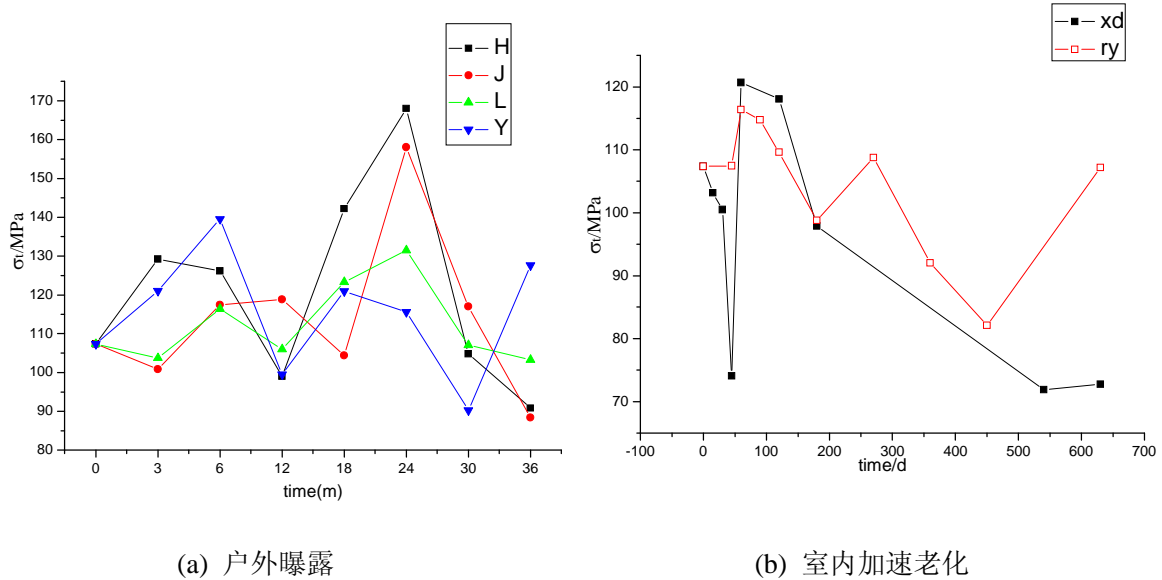
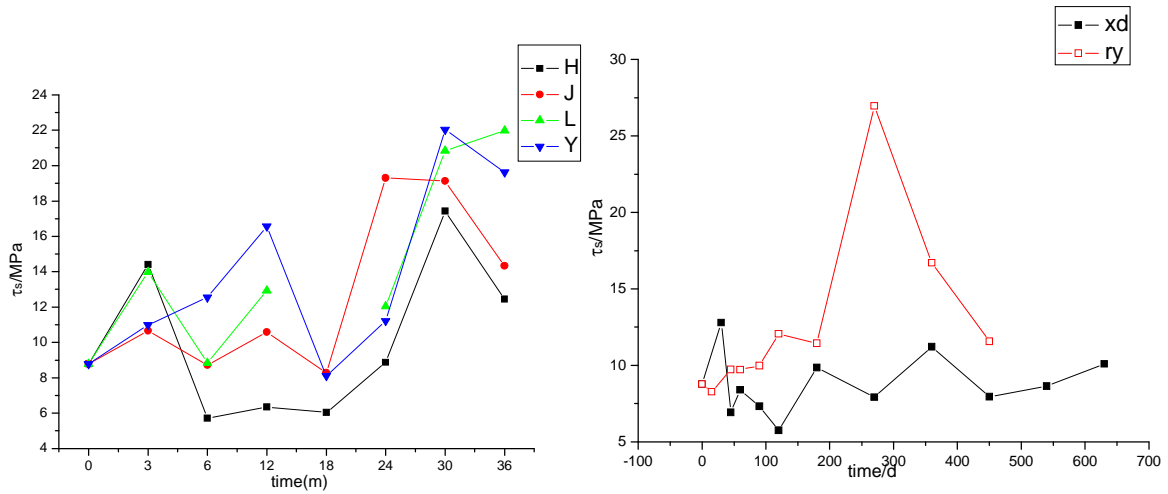


图 7-2 室内外拉伸强度与老化时间关系

由图 7-2 可知，户外曝露老化实验中四个地方的拉伸强度变化规律：玻璃钢的拉伸强度，整体上都是先上升后下降的趋势，只是到达最大值的时间先后是，拉萨和尉犁>江津和武汉。而室内加速老化试验中热氧和氙灯老化的拉伸强度的变化规律：整体都属于先上升后下降的趋势，而且两者都是在短时间内达到最大值，而且在氙灯老化中还可以看到一个前期的下降趋势。

综合室内外玻璃钢拉伸性能的变化规律，可以发现在室内外环境中玻璃钢老化趋势整体上是相同的，都是先上升后下降的趋势。

### 7.1.3 聚酯玻璃钢室内外剪切强度变化



(a) 户外曝露

(b) 室内加速老化

图 7-3 室内外剪切强度与老化时间关系

由图 7-3 可知，户外曝露老化试验中四个地方的老化剪切性能变化规律：玻璃钢剪切强度，总体缓慢上升后下降，且各地区强度大小：拉萨>尉犁>江津>武汉。而室内加速老化中的热氧和氙灯老化的剪切强度都是先上升后下降，且氙灯老化上升阶段的时间较短。

综合室内外玻璃钢老化剪切强度的变化规律，可以发现在室内外环境中玻璃钢老化是相同的，也都是先上升后下降。

综上所述，室内外老化力学性能的变化趋势整体上是相同的，都是先上升后下降的趋势，但不同的性能之间略微有点不同。

## 7.2 聚酯玻璃钢自然和加速老化机理

虽然玻璃钢在力学性能的变化趋势是相同的，然而在进行加速老化的前提是在不改变玻璃钢老化机理或者尽量减少引入新的老化形式。在探索玻璃钢大气环境曝露和室内加速老化相关性，应保证玻璃钢在室内外老化机理的一致性。

参照第三章户外曝露老化的傅里叶红外光谱测试分析和动态机械性能分析和第四章室内加速老化傅里叶光谱测试分析和动态机械性能分析。

可知户外曝露老化和室内加速老化的基团变化趋势是一致的，趋势是：—

OH 先增后减, C=O 先增后减, C=C 先减然后保持不变, 苯环先增后减。前期都以后固化为最主, 后期降解为主。可见其老化形式是一致的。

### 7.3 聚酯玻璃钢户外大气曝露与室内加速老化的相关性

在力学性能变化规律, 且老化机制相同的情况下, 来探讨玻璃钢户外大气曝露和室内加速老化力学相关性。相关性的定义为同样使材料特征发生特定改变的情况下, 自然环境曝露所用的时间与加速条件下使用的之比, 反映的是使用某种人工环境方法得出的结果与实际环境或使用环境效果的趋同的能力<sup>[65]</sup>。相关因子  $N = \text{自然环境曝露所用时间} / \text{氙灯老化所用时间}$ 。则本试验以力学性能为特征, 并且以达到最大值的为特定改变来对比玻璃钢户外大气曝露与室内加速老化的相关性, 其相关性包括: 弯曲强度相关性、拉伸强度相关性和剪切强度相关性,

#### 7.3.1 聚酯玻璃钢户外大气曝露与氙灯加速老化的相关性

玻璃钢在户外大气曝露试验包括四个曝露场, 而每个场的环境气候是不一致的, 则四个地方与氙灯加速老化的相关性也是不一样的。

##### (1) 弯曲强度相关性

表 7-1 弯曲强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	氙灯老化
时间	18m	18m	18m	18m	15d

由表 7-1, 结合相关性的定义, 可以得到武汉、江津、尉犁和拉萨与氙灯老化的相关因子都相同, 弯曲强度相关因子为 36。

##### (2) 拉伸强度相关性

表 7-2 拉伸强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	氙灯老化
时间	24m	24m	24m	6m	60d

由表 7-2, 结合相关性定义, 可以得到武汉、江津和尉犁的拉伸强度相关因子为 12, 拉萨的拉伸强度因子为 3。

## (3) 剪切强度相关性

表 7-3 剪切强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	氙灯老化
时间	30m	24m	36m	30m	30d

由表 7-3, 结合相关性定义, 可以得到武汉和拉萨的剪切强度相关因子为 30, 江津剪切强度相关因子为 24, 尉犁的拉伸强度相关因子为 36。

## 7.3.2 聚酯玻璃钢户外大气曝露与热氧加速老化的相关性

## (1) 弯曲强度相关性

表 7-4 弯曲强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	热氧老化
时间	18m	18m	18m	18m	270d

由表 7-4, 结合相关性的定义, 可以得到武汉、江津、尉犁和拉萨与热氧老化的弯曲强度相关因子都相同, 弯曲强度相关因子为 2。

## (2) 拉伸强度相关性

表 7-5 拉伸强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	热氧老化
时间	24m	24m	24m	6m	60d

由表 7-5, 结合相关性定义, 可以得到武汉、江津和尉犁的拉伸强度相关因子为 12, 拉萨的拉伸强度因子为 3。

## (3) 剪切强度相关性

表 7-6 剪切强度达到最大值的时间表

地点	武汉	江津	尉犁	拉萨	热氧老化
时间	30m	24m	36m	30m	270d

由表 7-6, 结合相关性定义, 可以得到武汉和拉萨的剪切强度相关因子为 3.33, 江津剪切强度相关因子为 2.67, 尉犁的拉伸强度相关因子为 4。

## 7.4 相关性评价

自然曝露与加速老化的相关因子如表 7-7 所示。

表 7-7 自然曝露与加速老化相关因子一览表

相关因子	氙灯加速老化			热氧加速老化		
	弯曲强度	拉伸强度	剪切强度	弯曲强度	拉伸强度	剪切强度
武汉	36	12	30	2	12	3.33
江津	36	12	24	2	12	2.67
尉犁	36	12	36	2	12	4
拉萨	36	3	30	2	3	3.33

由表 7-7 可知，氙灯加速老化对玻璃钢的弯曲强度和剪切强度的老化加速效果较热氧加速老化更明显，效率更高，而对于玻璃钢的拉伸强度的老化加速效果则两者不分伯仲。各地区的氙灯加速老化弯曲强度相关因子是热氧加速老化的相关因子的 16 倍，而拉伸强度因子则是相同的，剪切强度相关因子则是氙灯加速老化是热氧加速老化的 8~10 倍。这是由于测试的力学性能的不同，氙灯和热氧加速老化的环境因子对其影响也不同，氙灯加速老化加重了光和水分对老化的影响，而热氧加速老化加重了热和氧对老化的影响。对于弯曲强度相关因子，由于弯曲强度反映的是玻璃钢基体与纤维的综合性能，易受到光、热、氧和水分的影响而降低，其中光和水分比热和氧对其强度的影响更大，故对于弯曲强度相关因子，氙灯加速老化比热氧加速老化更能加速玻璃钢老化；拉伸强度主要反映的是玻璃钢中纤维和纤维与树脂基体界面的综合性能，也会受到环境中光、热、氧和水分的的影响而降低，各因素对玻璃钢强度影响较相似，故对于拉伸强度相关因子，氙灯和热氧加速老化的加速效果相同；剪切强度反映的是玻璃钢基体以及基体与纤维界面的综合性能，易受到光、热、氧和水分的影响而降低，其中光和水分比热和氧对其强度的影响更大，故对于剪切强度相关因子，氙灯加速老化比热氧加速老化更能加速玻璃钢老化。因此，以弯曲强度为特征，则氙灯加速老化效果更明显，效率更高；以拉伸强度为特征，则氙灯加速老化和热氧加速老化效果相同，以剪切强度为特征，则氙灯加速老化效果更明显，效率更高。

由以上分析可见，对不同的力学特征，环境对其的影响是不同的，获得的相关因子也是不一样的，这也说明了探求相关性的研究工作十分复杂。因此，在探

索玻璃钢西部环境曝露老化和室内加速老化试验的相关性时,需要以重要的性能为特征,这样才能得到更准确的相关因子,才能更好地为实际预测玻璃钢的服役期提供可靠的依据。

## 7.5 本章小结

- (1) 聚酯玻璃钢在自然曝露和室内加速老化是具有相关性。
- (2) 4个地区自然曝露与氙灯和热氧加速老化的弯曲强度相关因子都为: 36和2, 氙灯加速老化效果更明显, 效率更高。
- (3) 4个地区自然曝露与氙灯和热氧加速老化的拉伸强度相关因子都为12和12, 氙灯和热氧加速老化效果相同。
- (4) 武汉、江津、尉犁和拉萨自然曝露老化与氙灯和热氧加速老化的剪切强度相关因子分别为: 30和3.33、24和2.67、36和4、30和3.33。氙灯加速老化效果更明显, 效率更高。

## 第 8 章 结论与展望

本文研究了聚酯玻璃钢在武汉、江津、尉犁和拉萨曝露和氙灯和热氧加速老化后的性能变化,探讨在不同老化环境下玻璃钢老化的差异性,研究了填料和涂层对玻璃钢老化的影响,并对聚酯玻璃钢室内外老化的相关性进行了初步探索,得出如下结论:

### 1. 玻璃钢不同环境下老化的差异性

- (1) 玻璃钢户外曝露,随着曝露时间的增加,光泽度下降,颜色先变黄后变白,表面树脂脱落,玻璃纤维裸露,强度先上升后下降,前期以树脂的后固化反应为主,后期以降解反映为主,气候因素中对其性能影响大小:湿度>温差>辐照;
- (2) 玻璃钢在户外曝露,由于曝露地气候环境的不同,老化程度也不尽相同,在此试验中玻璃钢的老化程度:武汉>江津>尉犁>拉萨。
- (3) 热是导致聚酯玻璃钢颜色加深的主导因素,光是导致聚酯玻璃钢表面树脂龟裂和脱落的主导因素。
- (4) 氙灯加速老化和热氧加速老化后玻璃钢的强度趋势都是先上升后下降,但氙灯老化中强度到达峰值的时间较短,下降时间长。
- (5) 热氧老化中,主链上的薄弱环节易受到氧气分子攻击生成烷氧自由基,烷氧自由基先形成 C-O 和 C=O, C=O 再经过氧化生成 O=C-O,最终表面基团主要为 C-O 和 O=C-O;氙灯老化中,前期的老化反应与热氧老化反应相似,后期的老化以 O=C-O 基团的降解反应为主,并生成更多的自由基,引发更多分子链的降解。
- (6) 玻璃钢在室内加速老化中,氙灯加速老化比热氧老化对玻璃钢的破坏更大。

### 2. 填料和涂层对玻璃钢老化的影响

- (1) 填料增加玻璃钢老化过程中表面颜色的变化,降低其光泽度和强度。
- (2) 填料加快氙灯老化黄色指数的下降,却减缓热氧老化黄色指数的下降。
- (3) 填料减缓玻璃钢层与层之间的交联速度,却稍微增加其之间的结合力。
- (4) 涂层降低了玻璃钢的强度,但能有效地阻挡水分和氧气对玻璃钢的渗入,延

缓玻璃钢的老化。

### 3. 室内外聚酯玻璃钢的相关性

- (1) 聚酯玻璃钢在户外大气曝露老化和室内加速老化是具有相关性。
- (2) 4 个地区自然曝露与氙灯和热氧加速老化的弯曲强度相关因子都为：36 和 2，氙灯加速老化效果更明显，效率更高。
- (3) 4 个地区自然曝露与氙灯和热氧加速老化的拉伸强度相关因子都为 12 和 12，氙灯和热氧加速老化效果相同。
- (4) 武汉、江津、尉犁和拉萨自然曝露老化与氙灯和热氧加速老化的剪切强度相关因子分别为：30 和 3.33、24 和 2.67、36 和 4、30 和 3.33。氙灯加速老化效果更明显，效率更高。

展望：

- (1) 户外曝露 3 年后，玻璃钢试样因未添加填料等添加剂而整体强度并未发生明显下降，建议加长曝露时间，以便更加准确地研究其老化。
- (2) 玻璃钢如以弯曲强度和剪切强度为相关性特征进行室内加速老化，氙灯加速老化具有更好的加速效果效率，建议采用氙灯加速老化对玻璃钢进行加速老化。

## 参考文献

- [1] 王禹阶, 崔鹏. 玻璃钢与复合材料的生产及应用[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2005
- [2] 根赫特R, 米勒H. 塑料添加剂手册[M]. 成国祥, 姚康德等译, 北京: 化学工业出版社, 2000, 109~110
- [3] 徐崇泉, 强亮生. 工科大学化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003, 370~371
- [4] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂[J]. 高分子通报, 2006, (4): 76~82
- [5] 过梅丽. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(4): 51~54
- [6] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005, (3): 62~66
- [7] 吴素芳. 聚合物材料的热老化及共混改性研究[D]. 西安建筑科技大学, 2007, 3~8
- [8] 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, 21~30
- [9] 吕海宝. 玻璃钢在海洋环境下的腐蚀机制和性能演变规律[D]. 哈尔滨工业大学, 2006, 19~23
- [10] 詹茂盛, 刘德顺. 玻纤增强环氧树脂复合材料的酸雨循环老化性能与机理[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007, (3): 28~33
- [11] B L Lee, M W Holl L. Effect of moisture and thermal cycling on inplane Shear properties of graphite fibre-reinforced cyanate ester resin composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1990, 27(11): 1015~1022
- [12] 柯伟等. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [13] Agarwala V S. Aircraft corrosion and aging : Problems and contrlis. 15th ICC , Granada: 1—15
- [14] 徐僖. 对开发用于西部地区农业现代化的高性能高分子材料的思考[J]. 塑料, 2002, 31(1): 13~16
- [15] V. Oteino-Alego. Characterization of the moisture absorption and thermal ageing behavior of polymeric composite systems using raman spectroscopy[C]. First International Conference on Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials, UK: Oxford, 1999: 113~121
- [16] Garbarczyk M. Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging[J]. Polymer, 2003, 43(11): 3169~3172
- [17] Paplham W P, Brown R A. Absorption of water in polyimide resins and composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57(2): 133~137
- [18] 薛志勇. 国外玻璃钢老化问题的实验研究[J]. 上海建材, 2002, (6): 34~35

- [19] 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, (4): 21~23
- [20] 化工部合成材料研究院. 聚合物防老化实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 177~180
- [21] 国家建材总局玻璃钢技术交流组. 玻璃钢老化和防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1976, 48~49
- [22] 陈群志. 典型飞机结构加速腐蚀试验方法研究[J]. 实验技术与设备, 2004, 1(5): 13~18
- [23] 许凤和. 复合材料老化寿命预测技术中大气环境当量的确定[J]. 复合材料学, 2001, 18(2): 93~96
- [24] 任慧韬等. 纤维增强复合材料的耐久性能试验研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(5): 520~526
- [25] 徐凤玲, 魏然振. 人工加速老化试验中常见问题分析[J]. 化学建材报, 2008, 24(1)
- [26] 曹树东. 黄色指数在塑料老化性能评价方面的应用[J]. 齐鲁石油化工, 2006, 34(4): 446~448
- [27] 俞宏坤. X射线光电子能谱(XPS)[J]. 上海计量测试, 2003, 30(4): 45~48
- [28] Chiu Y S, Ho S Y at el. Evaluation of the associations between the single nucleotide polymorphisms of the promoter region of the tumor necrosis[J]. Factor-Gene and Nasopharyngeal Carcinoma, Polymer Degraded and Stab, 2006, (49): 351~357
- [29] 方开泰. 实用多元统计分析[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1986
- [30] 邓聚龙. 灰色控制系统[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1985
- [31] 傅立. 灰色系统理论及其应用[M]. 北京: 北京科技文献出版社, 1992
- [32] 苗东升. 模糊数学导引[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 1987
- [33] 汪培庄, 韩立岩. 应用模糊数学[M]. 北京: 北京经济学院出版社, 1989
- [34] 张立明. 人工神经网络的模型及应用[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993
- [35] 中国科技大学编. 神经网络及其应用[M]. 合肥:中国科技大学出版社, 1992
- [36] 汪泽林. 玻璃钢耐候性—白色胶衣变黄现象[J]. 玻璃钢, 2006, (2): 1~7
- [37] 陈程林. 玻璃纤维及其玻璃钢的老化、耐水等性能研究[J]. 玻璃纤维, 1991, (5): 6~16
- [38] 李立民, 王丽. 玻璃钢老化问题的试验研究[J]. 中国建材, 2003, (3): 64~65
- [39] 张亚娟, 齐暑华. 复合材料老化方法研究进展[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(1): 39~41
- [40] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料加速老化规律的研究[J]. 航空工程与维修, 2001, 21(6): 37~39
- [41] L. Monney, C. Dubois. Ablation of the organic matrix: fundamental response of a photo-aged epoxy-glass fibre composite[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56(3): 357~366
- [42] L. money. Mechanical behavior of an epoxy-glass composite under photo-oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63(22): 219~224
- [43] C. Dubois, L. Monney. Degradation of an epoxy-glass-fibre laminate under photo-oxidation/leaching complementary constraints[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30, (3): 361~368

- [44] 徐亨萼. 聚酯玻璃钢的老化性能及其产品的使用寿命[J]. 老化与应用, 1988, (2): 9~11
- [45] 张琦, 黄故. 紫外线对不饱和聚酯树脂/玻璃纤维层合板性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(4): 58~61
- [46] Morgan R L. Aging of polymer matrix fibrous composites[J]. international encyclopedia of composites, 2000, 32(1): 15~26
- [47] 周杰. 21年玻璃钢自然老化性能研究[J]. 玻璃钢, 1995, (4): 1~7
- [48] Dionysis E. Mouzakis. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites[J]. Composites PartB: engineering, 2008, 39(3): 467~475
- [49] 胡萍, 刘佐民, 姜明等. 聚丙烯热降解性能研究. 合成材料老化与应用[J], 2006, 35(3): 27~30
- [50] 许风和, 李晓骏, 陈新文. 复合材料老化寿命预测技术中大气环境当量的确定[J]. 复合材料学报, 2001, 18(2): 93~96
- [51] 胡行俊. 聚丙烯光氧老化研究(II)聚丙烯材料环境适应性行为规律[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(3): 1~3
- [52] 候玉林, 乔庆军, 李海川. 有机玻璃自然老化和人工老化疲劳寿命的当量关系[J]. 河南大学学报, 2006, 36(3): 118~122
- [53] 袁端才, 唐国金, 李海阳等. 基于加速老化与三维粘弹性有限元分析的固体导弹发动机寿命预估[J]. 兵工学报, 2006, 27(4): 685~689
- [54] 孔德英, 候国艳, 宋诗哲. 碳钢、低合金钢海水腐蚀速度预测及腐蚀数据咨询管理系统[A]. 第四届中国青年腐蚀与防护学会学术研讨会暨第六届全国青年腐蚀与防护科技论文讲评会会议论文集[C]. 上海, 1999, 28~3
- [55] 孔德英, 候国艳, 宋诗哲. 常用金属海水腐蚀数据管理及预测系统[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): 16~1
- [56] 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉, 李长荣. 模式识别在金属大气腐蚀预测中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 171~17
- [57] 郭稚弧, 金名惠等. 神经网络在金属土壤腐蚀研究中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 258~26
- [58] 郭稚弧, 邢政良, 金名惠, 孟厦兰. 基于人工神经网络的金属土壤腐蚀预测方法[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(4): 307~31
- [59] 蔡建平, 柯伟. 应用人工神经网络预测碳钢、低合金钢的大气腐蚀规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 17(4): 303~30
- [60] 孔德英, 宋诗哲. 人工神经网络技术探讨碳钢、低合金钢的实海腐蚀规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(4): 289~296
- [61] 戴明安, 朱相荣等. 人工神经网络预测海水腐蚀[A]. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展[C]. 北京: 化学工业出版社, 1999, 10: 283~28
- [62] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法[J]. 航空材料学报, 2001,

- 21(2): 55~58
- [63] 邹国发. NY9200树脂基复合材料老化性能研究[J]. 洪都科技, 2005, (1): 24~28
- [64] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1995
- [65] 孙世彧, 李高原. 高分子材料的气候老化实验技术[J]. 塑料工业, 2006, 34(9): 36~3

## 发表论文

- [1] 杜武青, 赵晴, 王云英, 孟江燕. XPS研究不饱和聚酯人工加速老化行为[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(6): 4~7

## 致谢

本论文在指导教师赵晴教授和王云英副教授的悉心指导下完成。三年的学习生活中，正是在他们二位的循循诱导以及悉心帮助下，我的论文工作才得以顺利完成。从两位老师那里我最大的收获就是学到了思考和解决问题的方法，锻炼了独立开展研究工作的能力。两位老师渊博的知识、严谨的治学态度、方正的为人、乐观进取的人生态度给我留下了深刻的印象，必将使我在将来的工作和生活中受益匪浅，在此我要向赵老师和王老师表示最真挚的感谢！

感谢孟江燕老师、梁红波老师、周建萍师在论文和实验上的指导和帮助。感谢万师傅在设备维护过程中的无私帮助。感谢教研室所有帮助和关心我的老师。感谢一起奋斗过的朱春芽师兄和肖玉珍师姐，感谢其它学院或学校所有在实验测试过程中给予帮助的老师 and 同学们！

感谢曾庆煜、蒋颂波、卢青文、管静、许文英、张建民以及本专业所有帮助和关心过我的同学们。感谢你们给我的工作和生活带来了轻松与快乐！

感谢我的家人和朋友的支持和鼓励！

感谢所有关心和支持我的人！

衷心地感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授！

## 南昌航空大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的硕士学位论文，是我个人在导师指导下，在南昌航空大学攻读硕士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确地说明并表示了谢意。本声明的法律结果将完全由本人承担。

签名：\_\_\_\_\_日期：\_\_\_\_\_

## 南昌航空大学硕士学位论文使用授权书

本论文的研究成果归南昌航空大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解南昌航空大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

签名：\_\_\_\_\_导师签名：\_\_\_\_\_日期：\_\_\_\_\_