

# 树脂基复合材料模拟海洋环境长期老化及失效行为

王登霞<sup>1</sup>, 谢可勇<sup>1</sup>, 刘俊聪<sup>1</sup>, 安琪<sup>1</sup>, 王新波<sup>1</sup>, 钟勇<sup>2</sup>, 丁康康<sup>3</sup>

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;  
3. 中船重工第七二五研究所, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 目的 实现高性能树脂基复合材料的环境适应性评价和使用寿命预测。方法 选取玻璃纤维增强不饱和聚酯 (GF/197S) 与玻璃纤维增强乙烯基酯 (GF/905-2) 2 种树脂基轻质复合材料, 开展模拟海洋环境实验室盐雾、湿热和盐水浸泡环境 9 600 h 的加速老化试验。基于 4 种力学性能 (拉伸强度、弯曲强度、压缩强度及层间剪切强度) 开展材料老化行为规律研究, 利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 对树脂基体在 3 种加速老化环境中的分子链段与官能团变化情况进行分析, 得到基体树脂的老化机理。利用外观、超声扫描成像、SEM 分析树脂纤维界面的变化情况, 明确树脂/纤维界面的失效模式。利用差示扫描量热分析 (DSC) 与热重分析 (TG) 分析 3 种加速老化方式对玻璃纤维增强树脂复合材料 (GFRPC) 的玻璃化转变温度 ( $t_g$ ) 与热质量损失的影响。结果 3 种老化方式对树脂基体的老化影响顺序依次为 70 °C/95%RH 湿热、35 °C 盐雾、常温盐水浸泡。结论 得到了先进轻质树脂基复合材料的模拟海洋环境老化行为、失效模式以及树脂基体的老化机理, 为实现高性能树脂基复合材料的环境适应性评价和使用寿命预测奠定了基础。

**关键词:** 玻璃纤维增强树脂复合材料; 模拟老化; 力学性能; 腐蚀行为; 失效模式; 不饱和聚酯; 乙烯基酯  
中图分类号: TQ322.4 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2023)06-0064-011

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.06.009

## Long Term Aging and Failure Behaviors of Polymer Composites in Simulated Marine Environments

WANG Deng-xia<sup>1</sup>, XIE Ke-yong<sup>1</sup>, LIU Jun-cong<sup>1</sup>, AN Qi<sup>1</sup>, WANG Xin-bo<sup>1</sup>, ZHONG Yong<sup>2</sup>, DING Kang-kang<sup>3</sup>

(1. Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 3. 725th Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Shandong Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT:** Two kinds of resin based lightweight composites: glass fiber reinforced unsaturated polyester (GF/197S) and glass fiber reinforced vinyl ester (GF/905-2) were selected to carry out accelerated tests in simulated marine environment of salt spray aging, hydrothermal aging and salt water immersion for 9 600 h in laboratory. The effects of the three aging environments

收稿日期: 2022-09-07; 修订日期: 2022-11-04

Received: 2022-09-07; Revised: 2022-11-04

基金项目: 国防技术基础科研项目 (JSHS2019209C001, JSHS2019207B001, JSHS2020209B007)

Fund: Basic scientific research project of National Defense Technology (JSHS2019209C001, JSHS2019207B001, JSHS2020209B007)

作者简介: 王登霞 (1981—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为非金属材料环境试验与寿命预测。

**Biography:** WANG Deng-xia (1981-), Female, Doctor, Researcher, Research focus: environmental testing and life prediction of non-metallic materials.

引文格式: 王登霞, 谢可勇, 刘俊聪, 等. 树脂基复合材料模拟海洋环境长期老化及失效行为[J]. 装备环境工程, 2023, 20(6): 064-074.

WANG Deng-xia, XIE Ke-yong, LIU Jun-cong, et al. Comparison of Long Term Aging and Failure Behaviors of Two Polymer Composites in Simulated Marine Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(6): 064-074.

on properties of the GFRPC showed that the failure sequence of the three aging methods on the composites was 70°C/95% RH (relative humidity), 35 °C salt spray, normal temperature salt water immersion. Deterioration behaviors of GFRPC were studied based on various mechanical properties. The tensile strength, flexural strength, compressive strength and interlaminar shear strength of materials changed significantly with the aging hours. The tensile strength of GF/197S, mainly reflecting reinforced fiber performance, decreased slowly with the aging time, while the compressive and shear properties, which reflected the matrix resin performance, decreased dramatically firstly and then increased with the aging time. For vinyl ester based composites, the tensile properties decreased slowly with the aging time, while the compressive and shear properties maintained firstly and then decreased rapidly with the aging time. Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used to analyze the changes of resin matrix with the aging time. The fracture morphology of tensile failure samples was observed by a camera and analyzed by a SEM. At the same time, the change of resin/fiber interface of the bending destruction sample was detected by ultrasonic scanning imaging for the first time. The two detection results clearly showed that the main failure mode in the bending destruction process was resin debonding from fiber. The effects of three accelerated aging methods on the thermal properties of GFRPCs were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG). The results showed that the decrease of glass transition temperature ( $t_g$ ) caused by thermal environment mainly led to the decrease of compressive and shear strength of GFRPCs. Failure process of GF/197S in tensile destroy process in hydrothermal atmosphere is as follows: resin debonding from fiber in early aging stage followed by resin degradation in later aging stage. The failure mode of tensile destroy process of GF/905-2 in hydrothermal atmosphere is as follows: the resin fiber is pulled out from the resin mass in the early aging stage, and the resin begins to degrade in the later aging stage. The research results of aging behavior, degradation mechanism and failure mode of two advanced lightweight resin matrices under simulated marine environment lay a foundation for environmental adaptability evaluation and service life prediction of high-performance resin matrix composites.

**KEY WORDS:** glass fibre reinforced polymer composites; simulated aging; mechanical properties; corrosion behaviors; failure mode; unsaturated polyester; vinyl ester

玻璃纤维增强树脂基复合材料 (Glass Fiber Reinforced Polymer, GFRPC) 是以树脂为基体, 玻璃纤维为增强体, 采用先进复合材料的成形加工方法制备而成的一系列高性能复合材料<sup>[1-4]</sup>。GFRPC 作为先进复合材料的一个最重要的分支, 具有比强度和比模量高、可设计性好、抗疲劳性好、耐腐蚀、结构尺寸稳定性好以及便于大面积整体成形等独特优点, 充分体现了集结构、承载和功能于一身的优点, 广泛应用于制作飞机结构件、军工轻量化防护构件、建筑材料、文体运动器材以及医用器械和交通运输等领域<sup>[5-7]</sup>。

已有的纤维增强树脂基复合材料环境腐蚀研究表明, 层间是复合材料相对薄弱的部分, 在海洋环境温度交替、高湿、高盐雾、强烈的紫外线等多环境因素的耦合作用下, 容易发生失效<sup>[8-15]</sup>。湿热环境对纤维增强树脂基复合材料的影响尤为明显, 是湿度和温度的协同作用; 介质浸泡环境对材料的影响是水分子的扩散作用<sup>[9,14-17]</sup>; 升温可以加快吸湿速度, 增加材料的平衡吸湿量, 并缩短达到平衡的时间, 同时高温环境下水对基体、界面等的影响也更显著<sup>[18,19]</sup>; 光老化只对复合材料表层树脂产生一定程度的老化, 对整个材料的性能影响较小<sup>[20]</sup>。复合材料的种类, 介质的种类、浓度、温度及作用时间的不同, 对复合材料的影响程度也不同<sup>[17,21-22]</sup>。各种环境因素长期共同作用于 GFRPC, 会使其性能退化, 甚至失效。目前还未

有一个完全有效的人工加速老化试验方法来真实、准确地模拟海洋自然环境各因素的作用。

对 GFRPC 环境试验的研究主要集中在自然老化和人工加速湿热老化方向, 先进玻璃纤维/乙烯基酯、玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料的湿热老化、热氧老化机理已有少量研究<sup>[17,23-26]</sup>, 还没有对 GFRPC 模拟海洋环境加速老化行为及失效机制的系统研究。有必要针对典型轻质减重玻璃纤维复合材料的服役环境, 有针对性地开展模拟海洋环境的湿热、浸泡、盐雾等单因素实验室环境试验, 积累轻质树脂基复合材料实验室环境试验数据, 进行模拟基础海洋环境腐蚀机理的研究, 为 GFRPC 寿命预测奠定基础, 完善复合材料综合表征考核体系。明确盐水、湿热、盐雾因素作用下纤维增强树脂基复合材料的性能变化规律, 为轻质树脂基复合材料在新的海洋平台上的应用和推广提供数据支撑, 满足海洋装备发展需求, 保证各种树脂基复合材料装备海洋环境服役安全, 对国家基础设施建设具有重要作用和实用价值。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验主要用材料包括: 玻璃纤维, 牌号 EKB450, 正交平纹编织布, 常州天马集团有限公司; 不饱和聚

酯,牌号为 197S,上纬新材料科技股份有限公司;乙烯基酯树脂,牌号为 905-2,上纬新材料科技股份有限公司。

## 1.2 样品

采用真空辅助成形工艺方法制备 2 种厚度的 GFRPC,厚度分别符合 GB/T 1447—2005<sup>[27]</sup>与 GB/T 1448—2005<sup>[28]</sup>的要求,分别为 2、6 mm。玻璃纤维增强不饱和聚酯与乙烯基酯树脂复合材料分别命名为 GF/197S 与 GF/905-2,GF/197S 中纤维的质量分数为 60%;GF/905-2 中纤维的质量分数为 62%。然后采用水刀切割的方法,将复合材料板材制成符合相应检测标准的拉伸、弯曲、层剪与压缩性能检测试样。

表 1 GFRPC 老化试验条件

Tab.1 Aging experiment conditions for GFRPC

Aging method	Aging standard	Experimental condition
Hydrothermal	GB 2574—1989 <sup>[29]</sup> , “Test method for resistance of glass fiber reinforced plastics to hydrothermal”	60 °C, 95%RH (Relative humidity)
Salty water immersion	GB/T 10703—1989 <sup>[30]</sup> , “Test method for resistance of glass fiber reinforced plastics to water and accelerated test”	25 °C, 5% NaCl water solution
Salt spray	GB/T 1771—2007 <sup>[31]</sup> , “Paint and varnishes-Determination of resistance to neutral salt spray”	5% NaCl fumes at 35 °C, solution pH: 6.8~7.2, precipitation rate of salt spray: 1.8 mL/(h·80 cm <sup>2</sup> )

## 1.5 性能测试方法

TG: 采用德国耐驰 STA 449C 同步热分析仪,气氛为氮气,氮气流速为 50 mL/min,升温速度为 10 °C/min。

DSC: 采用德国耐驰 DSC 3500 型差示扫描量热仪,氮气流速为 50 mL/min,升温速度为 10 °C/min。

SEM: 采用美国 FEI 公司 QUANTA 200 扫描电子显微镜,真空范围为  $6 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$  Pa,放大 1 000 倍,加速电压为 200 V~30 kV,分辨率为 3.5 nm。

## 1.3 仪器与设备

试验主要仪器与设备有: HH-4 型恒温水浴槽,常州博远实验分析仪器厂; SH050A 型湿热试验箱,重庆银河试验仪器有限公司; FQY-025 气流式盐雾老化试验箱,上海试验机厂有限公司; RGT-10A 型万能电子试验机,深圳市瑞格尔仪器有限公司; WE-10B 型液压万能试验机,上海试验机厂。

## 1.4 老化试验方法

实验室环境试验选用常温盐水浸泡水、湿热、盐雾 3 种加速老化方法。取样时间间隔为 250、500、1 100、1 900、2 600、3 200、4 640、6 200、8 000、9 600 h,共 10 个周期,各试验方式方法与试验条件见表 1。

ATR-FTIR: 采用美国 PE 公司 Spectrum 400 红外光谱仪,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,频谱范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

超声 C 扫描成像: 采用加拿大 RDTECH 公司 Tomoscan Focus 超声 C 扫描成像检测系统,脉冲重复频率为 12 kHz。

力学性能主要对材料的拉伸性能、弯曲性能、剪切性能和压缩性能进行测试,测试条件: 于老化环境中取出样品后,在标准实验室条件( $23 \pm 2$ ) °C、 $50\% \pm 5\%$  RH 下调节 24 h,具体测试方法采用的检测标准见表 2。

表 2 GFRPC 的性能测试方法

Tab.2 Determination standards of mechanical properties for GFRPC

Mechanical property	Determination standard	Loaded speed/(mm·min <sup>-1</sup> )
Tensile strength	GB/T 1447—2005 <sup>[27]</sup> , “Fiber-reinforced plastics composites-Determination of tensile properties”	2
Flexural strength	GB/T 1449—2005 <sup>[32]</sup> , “Fiber-reinforced plastics composites-Determination of flexural properties”	2
Compressive strength	GB/T 1448—2005 <sup>[28]</sup> , “Fiber-reinforced plastics composites-Determination of compressive properties”	5
Shear strength	JC/T 773—2010 <sup>[33]</sup> , “Fiber-reinforced plastics composites-Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method”	1

## 2 结果与分析

### 2.1 老化行为

#### 2.1.1 GF/197S

GF/197S 力学性能(拉、压、弯、剪均为 5 个单值的平均值)随老化时间的变化如图 1 所示。4 种力

学性能中,拉伸性能主要表征纤维的强度及纤维与树脂间的粘结情况;压缩性能主要表征树脂的性能;剪切性能主要表征界面粘结及基体树脂的情况;弯曲性能是纤维、树脂基体及其界面性能的综合表征。

从图 1 可以看到,前 4 600 h,盐水浸泡与盐雾老化对材料 4 种力学性能的影响不大。老化至 6 200 h 之后,弯曲强度与压缩强度轻微下降,继续老化,弯

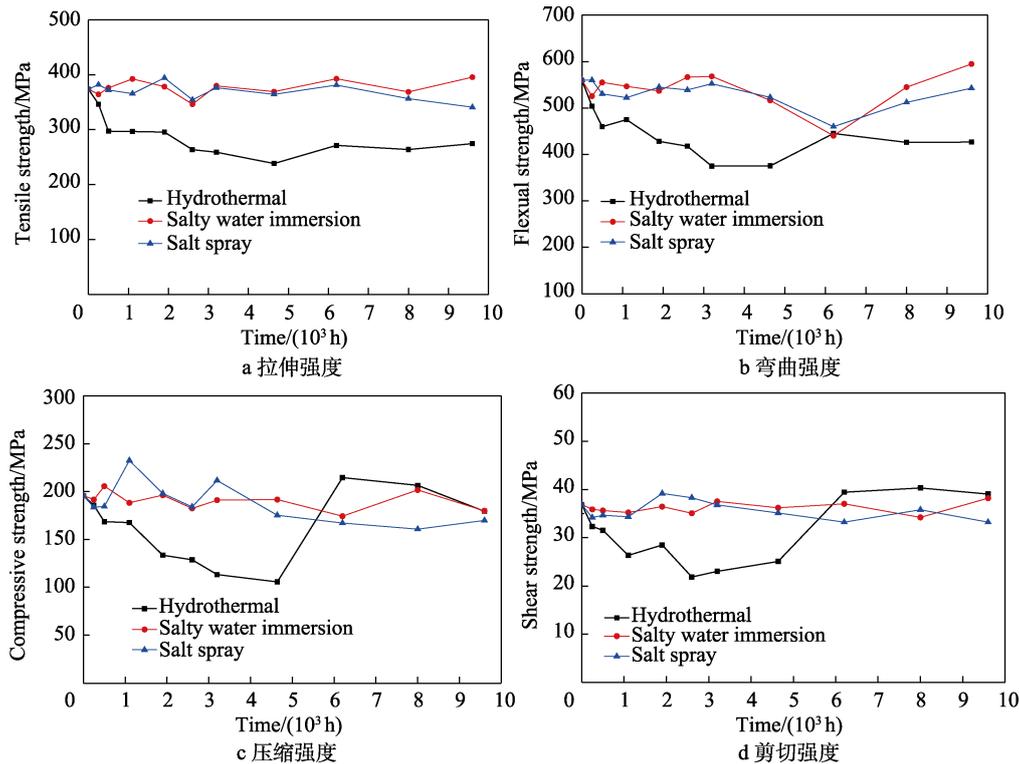


图 1 GF/197S 力学性能随加速老化时间的变化

Fig.1 Mechanical properties evolution curves of GF/197S with aging time: a) tensile strength; b) flexural strength; c) compressive strength; d) shear strength

曲强度又轻微提升, 拉伸、压缩与剪切强度基本不变。湿热老化对 4 种力学性能产生了明显影响, 湿热老化 500 h 时, 4 种力学性能同时下降了 20%~30%。500 h 之后, 拉伸性能随老化时间基本保持不变, 弯曲、压缩与剪切性能继续下降。湿热老化 4 600 h 左右, 弯曲、压缩与剪切性能下降至最低水平, 性能保留率只有原始材料的 60%左右。继续老化至 6 200 h 之后, 弯曲、压缩与剪切性能上升至原始水平, 然后保持稳定。

总结 3 种老化方式中, 湿热对 GF/197S 的压缩与剪切性能影响最为明显。湿热前期, 压缩与剪切性能严重下降, 之后又随老化时间上升。说明湿热对基体树脂与树脂纤维界面产生了较大的影响, 对纤维性能的影响不大, 主要是使不饱和和聚酯树脂中的酯基先水解, 再使不饱和双键交联。

### 2.1.2 GF/905-2

GF/905-2 的力学性能 (拉、压、弯、剪均为 5 个单值的平均值) 随加速老化时间的变化如图 2 所示。可以看到, 盐水浸泡与盐雾试验对 GFRPC 4 种力学性能的影响很小。随老化时间的延长, 拉伸强度基本保持不变, 弯曲性能和压缩性能随老化时间缓慢下降, 2 种老化方式分别老化 9 600 h 后, 弯曲强度保留率仍然保持在 80%以上。

湿热环境对 GF/905-2 的力学性能产生了较大影响, 从开始老化至湿热老化 4 600 h 的阶段, 拉伸与弯曲缓慢下降, 压缩与弯曲强度保持良好。在老化至 4 600 h 时, 材料的 4 种力学性能保留率保持在 70%

以上。在老化 4 600 h 之后, 压缩性能和弯曲性能有一个陡降的过程, 同时拉伸性能也快速下降。老化至 9 600 h, 4 种力学性能保留率只有 35%~40%, 按 50%的性能保留率作为寿命指标, 湿热老化 6 200 h 之后, GF/905-2 已经完全失效。纤维的性能及树脂与纤维之间的粘结性能是决定复合材料拉伸性能与弯曲性能的关键因素, 而树脂的性能对复合材料的剪切性能与压缩产生了重要影响。GF/905-2 复合材料在湿热环境中的性能变化说明, 乙烯基酯树脂发生了损伤, 湿热环境对 GF/905-2 树脂产生了严重的破坏作用。老化至 5 000 h, 树脂失效。结合乙烯基酯树脂的分子结构可知, 分子结构中的酯基在较高的温度环境中发生了水解, 部分交联结构遭到破坏, 变为线性结构。观察老化至 5 000 h 的复合材料发现, 树脂发生软化, 变黏, 也可以说明乙烯基酯树脂分子的水解老化。

## 2.2 失效分析

### 2.2.1 外观

GF/197S 与 GF/905-2 拉伸试样原始样品以不同方式老化 6 200 h 后, 其外观破坏方式的宏观形貌如图 3 所示。从外观上看, 盐水浸泡与盐雾老化之后, GF/197S 的颜色没有变化, 湿热老化之后, 不饱和和聚酯树脂变为深棕色。盐水浸泡与盐雾老化之后, GF/905-2 的颜色稍有加深, 湿热老化之后, 乙烯基酯树脂变为深棕色。

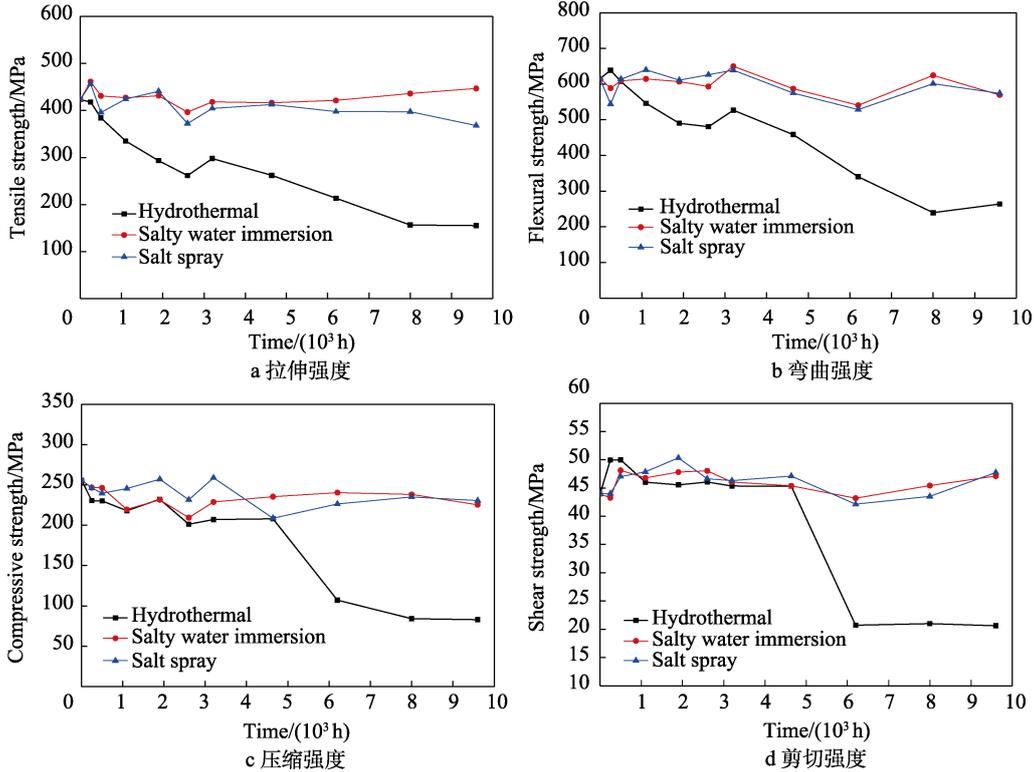


图2 GF/905-2的力学性能随老化时间的变化

Fig.2 Mechanical properties evolution curves of GF/905-2 with aging time: a) tensile strength; b) flexural strength; c) compressive strength; d) shear strength

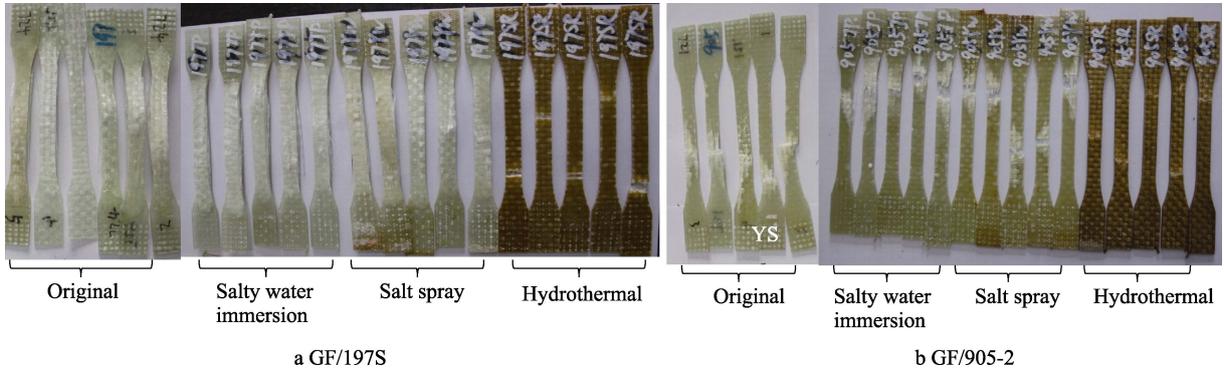


图3 GFRPC 拉伸试样原始样品与不同方式老化 6 200 h 后外观破坏方式宏观形貌

Fig.3 Macroscopic picture of appearance tensile failure mode of original GFRPC specimens and that after aging for 6 200 h in different ways

从拉伸破坏方式上看, GF/197S 原始、浸泡、盐雾老化样品以纤维与树脂的层间破坏为主, 湿热老化之后的样品以纤维断裂破坏为主, 没有出现层间破坏的情况。GF/905-2 原始、浸泡、盐雾老化样品, 以纤维拔出与纤维断裂破坏为主, 湿热老化之后的样品, 主要以纤维断裂与树脂破坏为主, 基本看不到纤维拔出现象。

### 2.2.2 树脂/纤维界面

界面被定义为纤维和树脂基体联结反应的区域, 当 FRPC 受到力的作用时, 外力通过树脂到纤维重新分配, 可见界面对整个材料性能的影响是十分重要的。水分进入后复合材料后, 导致其力学性能下降,

引起这种结果的主要原因之一是树脂和纤维结合界面发生了损伤。

GFRPC 原始样品与老化 6 200 h 后弯曲破坏样品超声扫描图像见图 4。图像中的颜色由深到浅, 表明界面的粘结状况由良到差, 颜色较浅表明树脂纤维间有分层。可以看到, 对于 GF/197S 复合材料, 原始样品与浸泡、盐雾、湿热老化之后的样品, 弯曲破坏导致的纤维树脂分层面积差别不大。原始样品、浸泡、盐雾试验之后弯曲破坏的样品, 与拉伸破坏产生的样品明显分层形成鲜明对比。对于 GF/905-2 复合材料, 原始样品与浸泡、盐雾老化之后的样品, 弯曲破坏导致的纤维树脂分层面积差别不大, 但是湿热老化后的样品弯曲破坏后样品分层明显。

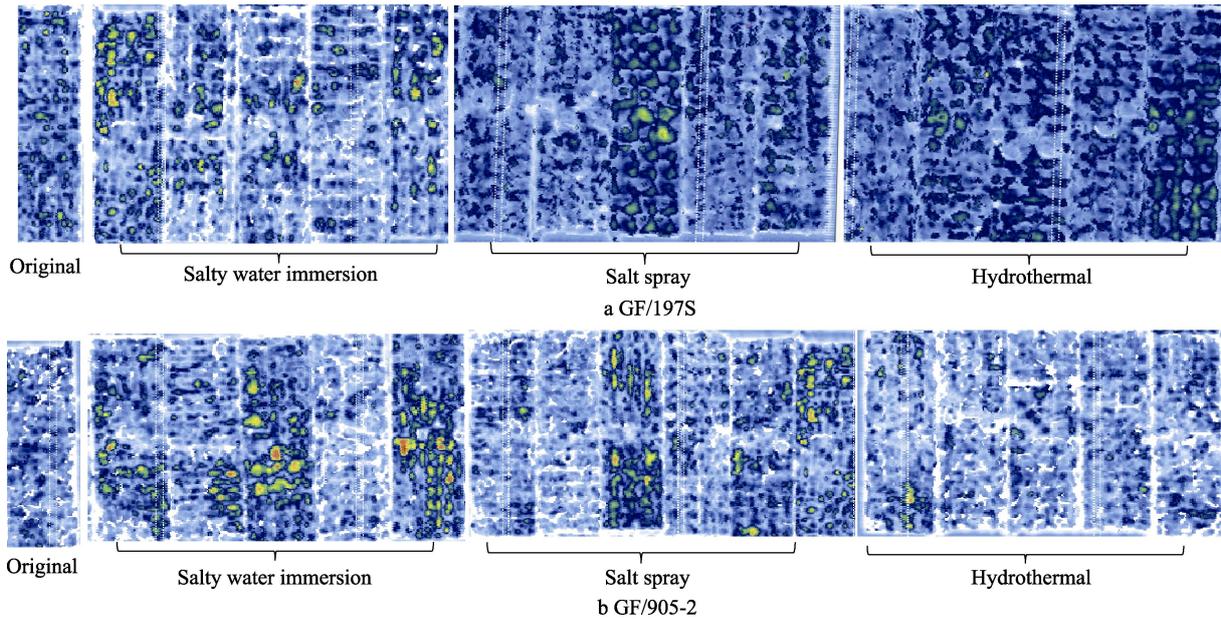


图 4 GFRPC 原始样品与老化 6200h 后弯曲破坏样品超声扫描图像

Fig.4 Ultrasonic scanning images of original GFRPC specimens and that of flexural failure specimens after aging for 6 200 h

GFRPC 不同方式老化 6 200 h, 拉伸破坏后的层间微观 SEM 形貌如图 5 所示。可以看到, 对于 GF/197, 盐水浸泡与盐雾老化之后, 复合材料的树脂与纤维明显分离, 破坏模式为层间开裂。对比湿热老化样品, 拉伸破坏后, 纤维表面包裹大量的树脂, 并未发现纤维裸露, 破坏模式为基体开裂。对于 GF/905-2, 盐水浸泡与盐

雾后的样品, 拉伸破坏后, 纤维裸露严重, 破坏模式为基体开裂与树脂脱粘共存。湿热老化后, 拉伸破坏样品的纤维部分从树脂基体上脱出, 留下大量的纤维压痕沟槽, 破坏模式为纤维与树脂脱粘。结合 SEM 与超声 C 扫描的表征结果, 说明湿热对 GF/905-2 的层间产生较严重的损伤, 对 GF/197S 的层间产生影响较小。

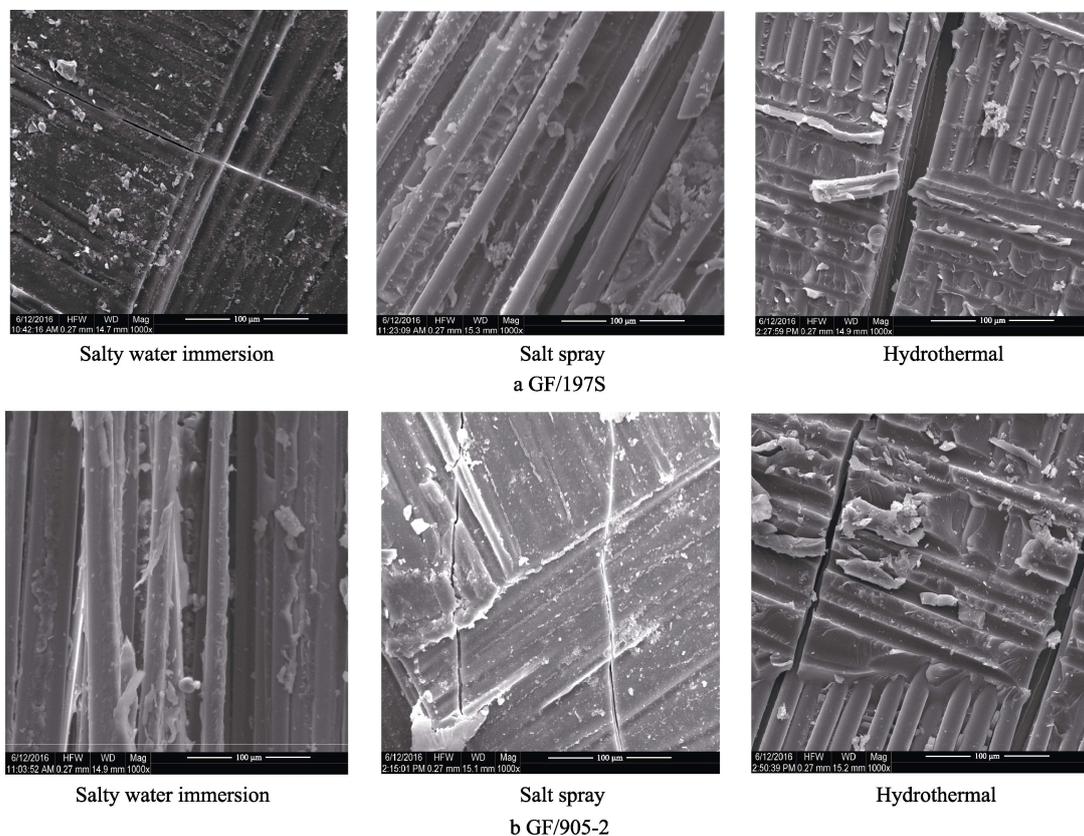


图 5 GFRPC 不同方式老化 6 200 h 拉伸破坏后的层间微观 SEM 形貌

Fig.5 Micro SEM images of interlaminar microstructure of tensile failure GFRPC specimens after aging for 6 200 h in different ways

### 2.2.3 树脂基体红外

GF/197S 中不饱和聚酯树脂的分子特征结构如图 6 所示。根据图 6 不饱和聚酯树脂的分子特征结构,并查阅相关红外谱图书籍可知,酸在红外光谱中存在—OH 伸缩振动、—OH 变形振动和 C—O 伸缩振动。其中,—OH 伸缩振动位于 3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$ , C—O 伸缩振动在 1 200~1 020  $\text{cm}^{-1}$ , —OH 变形振动在 1 300~1 200  $\text{cm}^{-1}$ , 酯基的存在可由 1 740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O 伸缩震动) 和 1 100  $\text{cm}^{-1}$  (C—O 伸缩震动) 处的强吸收来鉴定。苯环的吸收峰位于 1 620~1 450  $\text{cm}^{-1}$ , 相应的苯环二取代苯的 4 个相邻的氢的吸收峰, 位于 730  $\text{cm}^{-1}$ 。

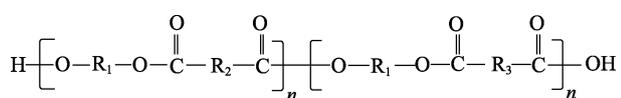


图 6 GF/197S 中不饱和聚酯树脂的分子特征结构  
Fig.6 Typical molecular structure of unsaturated polyester resin in GF/197S

197S 复合材料中,不饱和聚酯树脂在不同老化条件下老化 8 000 h 后的红外光谱图见图 7。图 7 中, 3 407  $\text{cm}^{-1}$  左右为羟基—OH 伸缩震动吸收峰, 2 966  $\text{cm}^{-1}$  左右为甲基的 C—H 伸缩振动, 2 924、2 870  $\text{cm}^{-1}$  处分别为次甲基的 C—H 的不对称和对称伸缩振动, 1 723、1 155  $\text{cm}^{-1}$  为酯羰基 C=O 伸缩震动与酯基 C—O 伸缩震动, 1 641  $\text{cm}^{-1}$  为不饱和双键 C=C 的伸缩振动, 1 054  $\text{cm}^{-1}$  为醇 C—O 的伸缩振动, 1 240  $\text{cm}^{-1}$  为醇—OH 的变形振动。

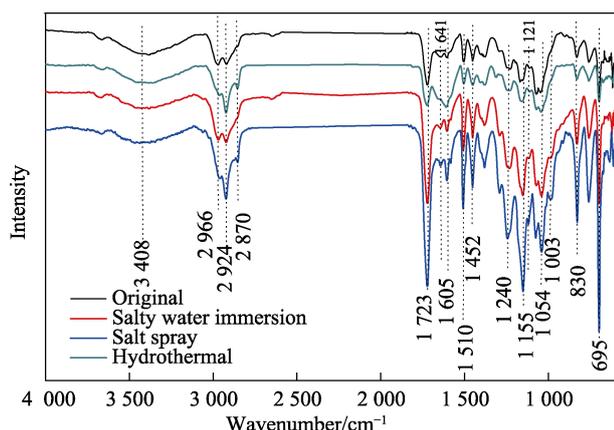


图 7 GF/197S 中不饱和聚酯树脂不同方式老化 8 000 h 后的 ATR 谱图

Fig.7 ART spectra of unsaturated polyester resin in GF/197S after aging for 8 000 h in different ways

从图 7 还可以看到,常温盐水浸泡 8 000 h 之后,不饱和聚酯树脂谱图的各个特征峰基本没有发生变化,与原始样品放入谱图基本相同,说明常温盐水浸泡基本没有对树脂基体产生微观影响。35  $^{\circ}\text{C}$  盐雾试验 8 000 h 之后,不饱和聚酯树脂谱图 2 870  $\text{cm}^{-1}$  处

次甲基 C—H 的不对称和对称伸缩振动增强,同时 1 180  $\text{cm}^{-1}$  醇的 C—O 伸缩振动与 1 240  $\text{cm}^{-1}$  醇的—OH 变形振动相对略有增强,说明很小一部分树脂基体发生了水解反应,生成了醇羟基。70  $^{\circ}\text{C}$ 、95%RH 湿热老化 8 000 h 之后,谱图发生了明显变化,其中归属于不饱和聚酯树脂 3 408  $\text{cm}^{-1}$  处羟基—OH 的伸缩震动吸收峰、2 924  $\text{cm}^{-1}$  次甲基 C—H 的不对称和对称伸缩振动增强, 1 054  $\text{cm}^{-1}$  醇 C—O 的伸缩振动与 1 240  $\text{cm}^{-1}$  醇—OH 的变形振动相对增强, 1 003  $\text{cm}^{-1}$  酯基特征吸收明显减小,说明部分树脂基体发生了链降解水解反应,生成了醇羟基。同时, 1641  $\text{cm}^{-1}$  处归属于不饱和双键 C=C 的伸缩振动减弱,说明双键发生了后固化。

GF/905-2 中乙烯基酯树脂的分子特征结构如图 8 所示。根据乙烯基酯树脂的分子特征结构,并查阅相关红外谱图书籍可知,化合物中含有的不饱和碳氢在 3 000~3 100  $\text{cm}^{-1}$  附近产生强吸收峰, CH<sub>3</sub>—Br 中的 C—H 的变形振动约在 1 300  $\text{cm}^{-1}$ , 醚键 C—O—C 的特征吸收峰在 1 140、1 040  $\text{cm}^{-1}$  附近, =C—H 的振动吸收峰非常接近 820  $\text{cm}^{-1}$  波数, 苯环的特征吸收峰在 766、700  $\text{cm}^{-1}$  附近。另外, 羧基很容易缔合, 缔合时吸收波数约 1 710  $\text{cm}^{-1}$ , 游离时吸收波数为 1 760  $\text{cm}^{-1}$ , 酯基 C—O—C 的不对称和对称伸缩振动在 1 300~1 030  $\text{cm}^{-1}$ 。

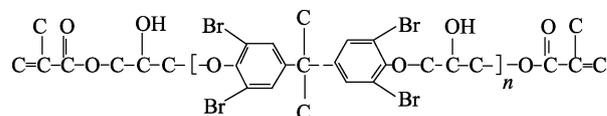


图 8 GF/905-2 中乙烯基酯树脂的分子特征结构  
Fig.8 Typical molecular structure of vinyl ester resin in GF/905-2

由 905-2 复合材料中乙烯基酯树脂在不同老化方式下老化 6 200 h 后的 ATR 谱图 (图 9) 可知, 烷烃中甲基不对称伸缩振动约在 2 967  $\text{cm}^{-1}$ , 甲基对称伸缩振动在 2 926  $\text{cm}^{-1}$  附近, 甲基不对称变形振动和对称变形振动分别约在 1 468、1 385  $\text{cm}^{-1}$  附近产生吸收峰,—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 基团与—C=O 等电负性基团相连时, 会使其伸缩振动吸收峰的波数有所增加。1 294  $\text{cm}^{-1}$  的峰归属于 CH<sub>3</sub>—Br 中的 C—H 的变形振动, 1 180、1 040  $\text{cm}^{-1}$  则是醚键 C—O—C 的特征吸收峰, 并且是对称收缩振动的, 828  $\text{cm}^{-1}$  处的尖峰是 =C—H 的振动吸收峰; 758、699  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯环的特征吸收峰。最后根据波形图, 化合物包含 1,4-二取代的苯环。综合以上各特征波数, 1 722  $\text{cm}^{-1}$  的峰不能断定羧基的状态, 同时波数在 1 735  $\text{cm}^{-1}$  附近产生特征吸收峰, 再由 1 300~1030  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰作证明, 1 300~1 030  $\text{cm}^{-1}$  产生的 2 个峰, 分别归属于 C—O—C 基团的不对称和对称伸缩振动, 所以化合物中还是含有酯基的。

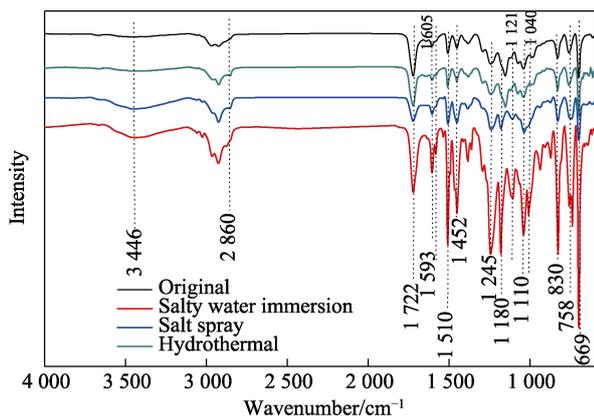


图 9 GF/905-2 中乙烯基酯树脂不同方式老化 8 000 h 后的 ATR 谱图

Fig.9 ART spectra of vinyl ester resin in GF/905-2 after aging for 8 000 h in different ways

由图 9 还可以看到, 常温盐水浸泡 6 200 h 之后, 乙烯基酯树脂红外谱图的特征峰基本没有发生变化, 除了由于材料吸收导致的水羟基特征吸收峰明显增加外, 其他特征峰与原始样品放入谱图基本相同, 只是峰的强度相对增加。这说明腐蚀后化合物的主要结构没有改变, 也没有其他基团的增加, 即树脂在盐水中主要发生水解反应, 并且聚合物分子中的官能团反应不完全, 聚合物分子的网络结构抑制了化学介质渗入速度, 控制了官能团反应。

35 °C 盐雾试验 6 200 h 之后, 乙烯基酯树脂红外谱图的特征峰基本没有发生变化, 只是由于材料吸收导致的水羟基特征吸收峰明显增加, 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处酯基的吸收峰强度明显减小。这说明腐蚀后化合物的主要结构没有改变, 也没有其他基团的增加, 在盐雾中主要发生了部分水解反应。另外, 聚合物分子中的官能团反应不完全, 聚合物分子的网络结构抑制了化学介质的渗入速度, 控制了官能团反应。

70 °C、95%RH 湿热老化 6 200 h 之后, 与原始样品相比, 其红外谱图发生了明显变化, 其中谱图中归属于乙烯基酯树脂的 820  $\text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{H}$  的振动吸收峰明显减小, 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处酯基的吸收峰强度明显减小, 其他特征峰的吸收强度也减小。这说明部分树脂基体未发生交联反应的残留双键发生了交联反应, 生成了更加致密的交联反应。同时, 长时间高温与水环境使部分树脂中的酯键已经水解降解, 对部分网络结构产生了破坏作用。

#### 2.2.4 热分析

GF/197S 在不同方式下老化 6 200 h 后的 DSC 与 TG 曲线如图 10 所示。可以看到, 原始试样的  $t_g$  为 189 °C, 盐水浸泡与盐雾老化之后, 材料的  $t_g$  略有下降, 但是仅下降了 3 °C 左右。结合 TGA 曲线可以看到, 在加热升温至 300 °C 以后, 树脂才开始分解。加热至 420 °C 时, 第一阶段的分解已经完成, 不同的老

化方式对材料热分解速率的影响不大, 450 °C 时的残余质量率在 70%~80%, 盐雾老化后的残余质量率最小, 仅为 70%。

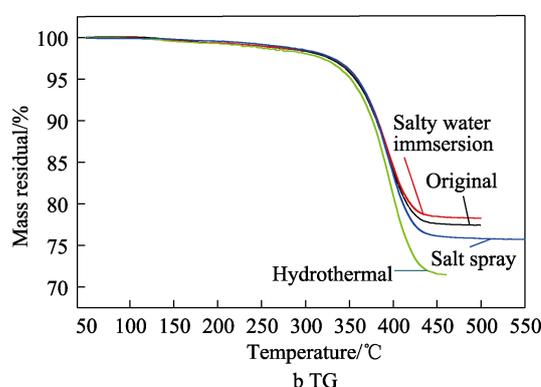
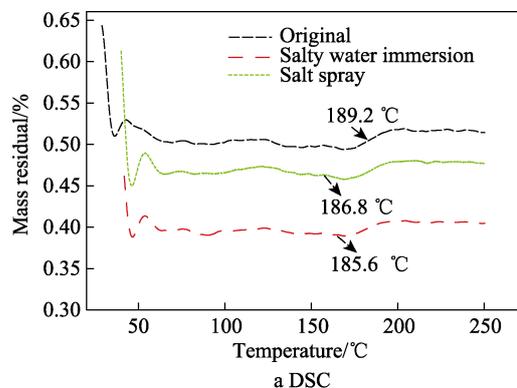


图 10 GF/197S 不同方式老化 6 200 h 后的 DSC 与 TG 曲线  
Fig.10 DSC and TG curves of GF/197S after aging for 6 200 h in different ways

不饱和聚酯树脂的热降解过程存在主链断裂和侧基裂解 2 个竞争反应, 如果前者占优势, 则不饱和聚酯树脂主要通过降解吸收热量; 如果后者占优势, 则原来的链结构将以碳的形式保留下来。随着升温速率的改变, 热降解温度和残炭率的变化取决于 2 个竞争反应中的优势反应。在氧存在的条件下, 亚甲基很容易转变为氢过氧化物, 最后形成醇和酮, 形成的酮容易发生自由链的断裂。如果温度继续升高, 可生成副产物二氧化碳、一氧化碳、水、苯酚和烷基酚等。GF/197S 的 450 °C 残余质量率是玻璃纤维含量与不饱和聚酯树脂残炭率之和。结合 DCS 放热曲线可知, 3 种老化方式之后, 热降解过程中, 主链断裂和侧基裂解共存。

GF/905-2 以不同方式老化 6 200 h 后的 DSC 与 TG 曲线如图 11 所示。经过 3 种方式老化后, 其  $t_g$  均大幅下降, 由原来的 181 °C 分别下降到了 126、121 °C, 分别下降了 53、60 °C。这是由水的塑化作用使乙烯基酯树脂固化后体系存在的不均匀结构造成的。吸湿引起的塑化作用并分解, 降低了树脂基体的  $t_g$ 、强度和模量。环境老化使 GF/905-2 氮气氛围下的残余质量率降低了 5% 左右。说明乙烯基酯树脂耐环境性能较差, 并对湿热、浸泡等老化方式较为敏感。

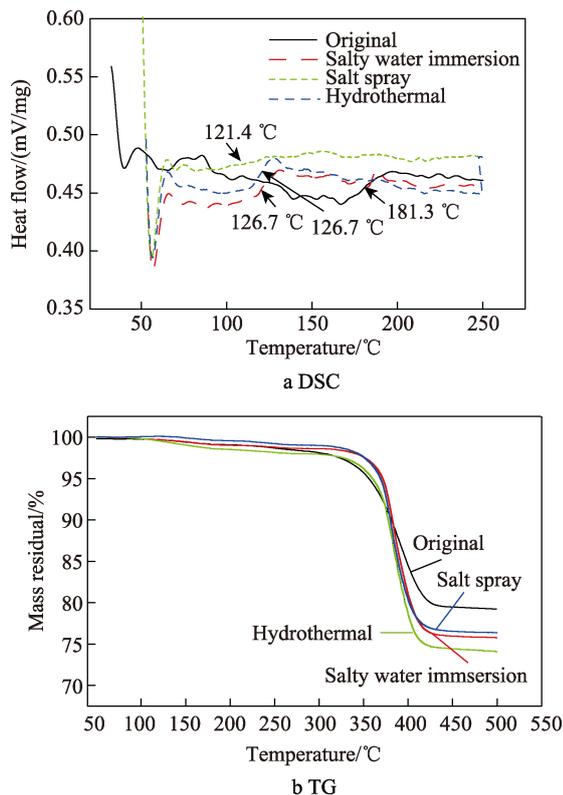


图 11 GF/905-2 不同方式老化 6200h 后的 DSC 与 TG 曲线  
Fig.11 DSC and TG curves of CF/905-2 after aging for 6200 h in different ways

通过以上分析可知, 乙烯基酯树脂 GFRPC 的耐湿热老化性能较差, 在高温高湿环境下, 乙烯基酯树脂中的酯键受到水分子的攻击首先水解, 部分网状分子结构遭到破坏, 因此树脂  $t_g$  降低。随老化时间的继续, 树脂大部分的网络结构已经变为线性结构, 因此树脂开始失效, 进而对纤维的保护性能下降, 导致 GF/905-2 性能整体下降。不饱和聚酯树脂具有较好的耐湿热环境老化性能, 老化的初始阶段酯基部分水解导致复合材料性能下降。随着老化时间的进行, 不饱和双键继续交联, 形成的交联网络阻止了水分子的进一步侵蚀。随着不饱和双键继续固化交联, 因此其耐水性好转, 随老化时间的进行, 树脂基体及树脂纤维间的粘结性能没有下降, 进而力学性能保持良好。

另外, 2 种 GFRPC 的自然环境老化试验正在进行, 后续将比较实验室加速老化与自然环境老化结果的相关性, 以及加速老化试验对自然环境试验的加速倍率, 为 FRPC 的实验室环境试验方法与寿命预测奠定基础。

### 3 结论

1) 进行了 2 种 GFRPC 的实验室环境下模拟海洋环境因素长达 9 600 h 的加速老化试验, 证明湿热、盐雾、浸泡 3 种加速老化环境对于 GF/905-2 与 GF/197S 老化行为的影响是一致的。3 种老化方式对

2 种复合材料的老化影响顺序依次为 70 °C/95%RH 湿热、35 °C 盐雾、常温盐水浸泡。

2) 对于 2 种树脂基复合材料, 在湿热环境中, 树脂性能退化是导致复合材料性能退化与失效的首要原因。在不高于 35 °C 环境中, 2 种 GFRPC 具有良好的耐海水、耐盐雾腐蚀性能。

**致谢:**感谢凡丽梅女士在复合材料超声 C 检测中给与的支持与帮助; 感谢周燕萍女士、王倩倩女士在 DSC 与 TG 检测中给与的帮助!

### 参考文献:

- [1] 黄桥平, 赵桂平, 李杰. 碳纤维/环氧树脂复合材料动态拉伸试验研究与损伤分析[J]. 复合材料学报, 2009, 26(6): 143-149.  
HUANG Qiao-ping, ZHAO Gui-ping, LI Jie. Experimental Study on Carbon Fiber/Epoxy Laminates under Dynamic Tensile and Their Damage Analysis[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 143-149.
- [2] 李劲, 李伟, 范群, 等. 碳纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 51-55.  
LI Jin, LI Wei, FAN Qun, et al. Reinforcing Effect of Separated Carbon Fiber Tape on Mechanical Properties of Phenolic Resin Composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 51-55.
- [3] 蔡登安, 周光明, 王新峰, 等. 双向玻纤织物复合材料双轴拉伸载荷下的力学行为[J]. 材料工程, 2014, 42(5): 73-77.  
CAI Deng-an, ZHOU Guang-ming, WANG Xin-feng, et al. Mechanical Behavior of Bidirectional Glass Fiber Fabric Composites Subjected to Biaxial Tensile Loading[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 42(5): 73-77.
- [4] KUMAR D S, SHUKLA M J, MAHATO K K, et al. Effect of Post-Curing on Thermal and Mechanical Behavior of GFRP Composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 75: 012012.
- [5] 刘强, 马小康, 宗志坚. 斜纹机织碳纤维/环氧树脂复合材料性能及其在电动汽车轻量化设计中的应用[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 83-88.  
LIU Qiang, MA Xiao-kang, ZONG Zhi-jian. Properties of Twill-Weave Carbon Fabric/Epoxy Composites and Its Application on Light-Weight Design for Electric Vehicles [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 83-88.
- [6] 王晨阳. 碳纤维树脂基复合材料在交通装备领域的应用[J]. 中国战略新兴产业, 2019(4): 189.  
WANG Chen-yang. Application of Carbon Fiber Resin Matrix Composite Materials in the Field of Transportation Equipment[J]. China Strategic Emerging Industry, 2019 (4): 189.
- [7] 于海宁, 高长星, 王艳华. 碳纤维增强树脂基复合材料的应用及展望[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(1): 55-59.

- YU Hai-ning, GAO Chang-xing, WANG Yan-hua. Application and Prospect of Carbon Fiber Reinforced Resin-Based Composites[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2020, 43(1): 55-59.
- [8] EIBL S. Comparison of Surface and Bulk Analytical Techniques for the Distinct Quantification of a Moderate Thermal Pre-Load on a Carbon Fibre Reinforced Plastic Material[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 135: 31-42.
- [9] JOHAR M, CHONG W W F, KANG H S, et al. Effects of Moisture Absorption on the Different Modes of Carbon/Epoxy Composites Delamination[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 117-125.
- [10] WANG Zi-ke, ZHAO Xiao-ling, XIAN Gui-jun, et al. Effect of Sustained Load and Seawater and Sea Sand Concrete Environment on Durability of Basalt- and Glass-Fibre Reinforced Polymer (B/GFRP) Bars[J]. *Corrosion Science*, 2018, 138: 200-218.
- [11] WEI Bin, CAO Hai-lin, SONG Shen-hua. Degradation of Basalt Fibre and Glass Fibre/Epoxy Resin Composites in Seawater[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 426-431.
- [12] 孙岩, 王登霞, 刘亚平, 等. 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯加速老化与自然老化的相关性[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(4): 916-924.
- SUN Yan, WANG Deng-xia, LIU Ya-ping, et al. Correlation of Accelerated Aging and Natural Aging of Glass Fiber Reinforced Bromide Epoxy Vinyl Ester Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(4): 916-924.
- [13] 方园, 梁亚杰, 刘伟庆, 等. 盐雾环境中玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料腐蚀深度对弯曲性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(6): 1223-1233.
- FANG Yuan, LIANG Ya-jie, LIU Wei-qing, et al. Effects of Corrosion Depths on Flexural Properties of Glass Fiber/Unsaturated Polyester Composites in Salt Spray Environment[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(6): 1223-1233.
- [14] 谢可勇, 李晖, 孙岩, 等. 湿热老化对纤维增强树脂基复合材料性能的影响及其机理[J]. *机械工程材料*, 2014, 38(8): 1-5.
- XIE Ke-yong, LI Hui, SUN Yan, et al. Effect of Hygrothermal Aging on Behaviors of Fiber Reinforced Resin Composites and Its Mechanism[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2014, 38(8): 1-5.
- [15] 邱军, 陈典兵, 邱挺挺, 等. 碳纤维/碳纳米管-环氧树脂复合材料的耐老化性能[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(2): 131-138.
- QIU Jun, CHEN Dian-bing, QIU Ting-ting, et al. Aging Properties of Carbon Nanotubes/Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(2): 131-138.
- [16] BOUKHOULDA F B, GUILLAUMAT L, LATAILLADE J L, et al. Aging-Impact Coupling Based Analysis Upon Glass/Polyester Composite Material in Hygrothermal Environment[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(7): 4080-4087.
- [17] 代礼葵, 孙耀宁, 王国建. 玻璃纤维/环氧乙烯基酯树脂复合材料环境综合因素下的冲蚀行为及机制[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(9): 2059-2066.
- DAI Li-kui, SUN Yao-ning, WANG Guo-jian. Erosion Behavior and Mechanism of Glass Fiber/Epoxy Vinylester Composites under Multiple Environmental Factors[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(9): 2059-2066.
- [18] 樊威, 李嘉禄. 热氧老化对碳纤维织物增强聚合物基复合材料弯曲性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(5): 1260-1270.
- FAN Wei, LI Jia-lu. Effects of Thermo-Oxidative Aging on Flexural Properties of Carbon Fiber Fabric Reinforced Polymer Matrix Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(5): 1260-1270.
- [19] LEBLANC J, CAVALLARO P, TORRES J, et al. Low Temperature Effects on the Mechanical, Fracture, and Dynamic Behavior of Carbon and E-Glass Epoxy Laminates[J]. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2020, 3(4): 344-356.
- [20] 王登霞, 李晖, 刘亚平, 等. 玻璃纤维/溴化环氧乙烯基酯复合材料的加速光老化研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2014, 43(1): 35-40.
- WANG Deng-xia, LI Hui, LIU Ya-ping, et al. Accelerated Light Aging of Glass Fiber /Brominated Epoxy Vinyl Ester Composites[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2014, 43(1): 35-40.
- [21] ESLAMI S, TAHERI F. Effects of Perforation Size on the Response of Perforated GFRP Composites Aged in Acidic Media[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 262-269.
- [22] GUO F, AL-SAADY S, SINGH RAMAN R K, et al. Durability of Fiber Reinforced Polymer (FRP) in Simulated Seawater Sea Sand Concrete (SWSSC) Environment[J]. *Corrosion Science*, 2018, 141: 1-13.
- [23] YANG Qing, LI Xiu-di, SHI Lei, et al. The Thermal Characteristics of Epoxy Resin: Design and Predict by Using Molecular Simulation Method[J]. *Polymer*, 2013, 54(23): 6447-6454.
- [24] 杨士超, 李鲲, 段跃新, 等. GF/不饱和聚酯复合材料的抗风沙侵蚀性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 77-82.
- YANG Shi-chao, LI Kun, DUAN Yue-xin, et al. Anti-Wind-and-Sand Erosion Properties of GF/Unsaturated Polyester Composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 77-82.
- [25] BENYAHIA H, TARFAOUI M, EL MOUMEN A, et al. Mechanical Properties of Offshoring Polymer Composite Pipes at Various Temperatures[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 152: 231-240.
- [26] 高坤, 史汉桥, 孙宝岗, 等. 湿热老化对玻璃纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(6): 1147-1152.
- GAO Kun, SHI Han-qiao, SUN Bao-gang, et al. Effects of Hydro-Thermal Aging on Properties of Glass Fi-

- ber/Epoxy Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(6): 1147-1152.
- [27] GB/T 1447—2005, 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S].  
GB/T 1447—2005, Fiber-Reinforced Plastics Composites—Determination of Tensile Properties[S].
- [28] GB/T 1448—2005, 纤维增强塑料压缩性能试验方法[S].  
GB/T 1448—2005, Fiber-Reinforced Plastics Composites—Determination of Compressive Properties[S].
- [29] GB/T 2574—1989, 玻璃纤维增强塑料湿热试验方法[S].  
GB/T 2574—1989, Test Method for Resistance of Glass Fiber Reinforced Plastics to Damp Heat[S].
- [30] GB/T 10703—1989, 玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法[S].  
GB/T 10703—1989, Test Method Accelerated for Resistance of Glass Fiber Reinforced Plastics to Water[S].
- [31] GB/T 1771—2007, 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S].  
GB/T 1771—2007, Fiber-Reinforced Plastics Composites—Determination of Tensile Properties[S].
- [32] GB/T 1449—2005, 纤维增强塑料弯曲性能试验方法[S].  
GB/T 1449—2005, Fibre-Reinforced Plastic Composites Determination of Flexural Properties[S].
- [33] JC/T 773—2010, 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度[S].  
JC/T 773—2010, Fibre-Reinforced Plastics Composites—Determination of Apparent Interlaminar Shear Strength by Short-Beam Method[S].

责任编辑：刘世忠