

南海环境下乙烯基酯玻璃纤维复合材料拉伸性能

蒲 定¹, 王 召^{2,3}, 刘晓彬⁴, 郝志豪^{2,3}, 屈 衍^{2,3}, 陈建飞^{2,3}

(1. 深圳市海兰云数据中心科技有限公司 广东 深圳 518052; 2. 南方科技大学 海洋科学与工程系, 广东 深圳 518055;
3. 南方海洋科学与工程 广东省实验室(广州), 广东 广州 510075; 4. 北玻院(滕州)复合材料有限公司, 山东 滕州 277599)

摘要: 纤维增强复合材料由于其耐腐蚀性好、质量轻和比强度高优点被广泛应用于海洋工程。研究真空灌注制作的乙烯基酯玻璃纤维复合材料在南海环境下, 在室温和 60 °C 高温的海水中浸泡不同时间的试样进行玻璃转化温度和拉伸强度测试。试验结果表明: 材料的玻璃转化温度随着浸泡的时间增加而下降。其拉伸强度变化分为三个阶段: 第一个阶段随时间增加而上升; 第二阶段缓慢降低; 第三个阶段以较快的速率降低。并给出了拉伸强度随浸泡时间变化三个阶段的指数拟合函数。从试验结果来看: 乙烯基酯玻璃纤维复合材料具有很好的耐久性。

关键词: 玻璃纤维复合材料; 乙烯基酯树脂; 海水; 耐久性

中图分类号: TU599

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2022)02-0159-05

Behaviour of glass fiber-reinforced vinyl ester composite in South China Sea environment

PU Ding¹, WANG Zhao^{2,3}, LIU Xiaobin⁴, HAO Zhihao^{2,3}, QU Yan^{2,3}, CHEN JianFei^{2,3}

(1. Shenzhen Hailanyun Data Center Technology Co., Ltd., Shenzhen 518052, China;

2. Department of Ocean Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

3. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Guangzhou), Guangzhou 510075, China;

4. Beijing FRP Institute Tengzhou Composite Materials Co., Ltd., Shandong Tengzhou 277599, China)

Abstract: Fiber-reinforced polymer (FRP) composites are increasingly used in marine engineering due to their excellent corrosion resistance, light weight and high specific strength. This paper reports an investigation on the behavior of vacuum infused glass fiber-reinforced vinyl ester (GFRP) composites. The specimens were immersed in simulated South China Sea water at room temperature and 60 °C for different durations and their tensile strength and glass transition temperature (T_g) were tested. Results indicate that the T_g of the specimens decreases as the immersion time increases. The change of tensile strength exhibits three stages: The tensile strength increases to a maximum value in the first stage, then reduces slowly in the second stage, and reduces more rapidly in the third stage. Data regression analyses were conducted and an exponential model is presented. The test results indicate that the GFRP exhibits good durability.

Key words: GFRP; vinyl ester resin; seawater; durability

纤维增强复合材料(FRP)由纤维和基体组成, 通过不同组合和制造工艺可满足产品和设计的多样化需求, 与传统金属材料相比, 具有质轻、比强度高、耐疲劳、耐腐蚀以及易于复杂成型等优点^[1-2]。随着我国海洋工程进入快速发展阶段, 海

洋工程装备需求量越来越大, FRP 由于其耐久性好, 质量轻的特点适合在海洋中应用^[3], 例如水下生产设备保护结构可利用 FRP 结构代替传统钢结构^[4-5]。但是 FRP 的性能会在海洋环境中由于海水的侵蚀而有所下降^[6-7]。

收稿日期: 2021-04-01 修改稿日期: 2021-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(52150710542); 国家自然科学基金项目(52178218); 深圳市 2020 年第 1 批技术攻关重点基金项目(重 2020N014)

第一作者: 蒲定(1982—), 男, 本科, 工程师, 主要从事为海洋工程方面的研究。E-mail: pding@highlander.com.cn

通信作者: 屈衍(1977—), 男, 教授, 主要从事极区及深海海洋工程结构的研究。E-mail: quy3@sustech.edu.cn

陈建飞(1963—), 男, 教授, 主要研究方向为土木及海洋工程。E-mail: chenjf3@sustech.edu.cn

谢晶等^[8]在不同盐度下对 SW901 环氧乙烯基复合材料进行耐久性研究,发现不同盐度下材料的耐久性不同.王莉莉^[9]发现不同介质也会对乙烯基碳纤维增强复合材料的耐久性产生影响. Trujillo 等^[6]的研究表明不同的树脂基体的耐久性不同. Garcia-Espinel^[10]指出在海水中使用复合材料前必须做耐久性试验来评估其性能在海水环境下的退化规律.

本研究采用的乙烯基酯树脂玻璃纤维复合材料(GFRP)在我国南海使用的工程结构中应用.并在此对该材料在南海环境下进行耐久性试验.

1 拉伸试样制作

1.1 纤维和基体

本次试验选用 E-玻璃纤维多轴向布.纤维的主要方向为 0° 和 90° ,其中 0° 方向含量 70%, 90° 方向 25%, 随机方向 5%.基体选用 430 LV GT 250 环氧双酚 A 乙烯基酯树脂(以下简称 430)作为研究对象,并选用 1967-G-3 多环戊二烯树脂(以下简称 1967)作为对比,所选树脂的性能如表 1 所示.

表 1 树脂的性能

Tab. 1 Properties of resins

基体	拉伸 强度 /MPa	拉伸 模量 /GPa	弯曲 强度 /MPa	弯曲 模量 /GPa	断裂 伸长率 /%	冲击 韧性 /(kJ·m ⁻²)
1967	70	3.8	130	3.9	2.3	15
430	80	3.3	130	3.4	4.0	19

1.2 试样制作

拉伸试样由北玻院(滕州)复合材料有限公司按照国际标准 ISO 527-4/B/2 的要求制作.试样的纤维体积含量为 72%.试样形状如图 1 所示,其中 L 、 b_1 、 b_2 分别为 180 mm、10 mm、20 mm,试样的厚度 h 为 6 mm,长度 L 方向的纤维为总纤维含量的 70%.

采用真空灌注的方法生产厚度为 6 mm 的板材,按照试样的尺寸进行线切割.实际工程应用中纤维受树脂保护,不会直接和海水接触.本次试验为了更加真实地模拟材料在海水中的劣化,对切割面用树脂进行了封边处理.未封边试样与封边试样如图 2 所示.

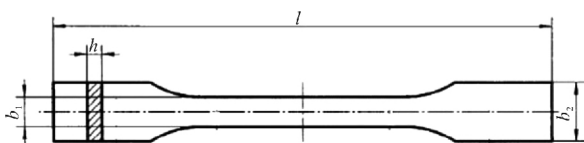


图 1 拉伸试样几何形状

Fig. 1 Geometry of tensile specimen

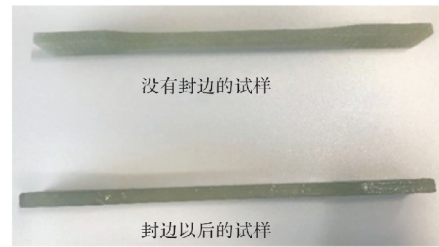


图 2 GFRP 拉伸试样

Fig. 2 GFRP tensile specimens

2 海水浸泡与试验

2.1 海水配置与浸泡

本试验采用我国南海的海盐和蒸馏水调配盐度为 34.9‰ 的人工海水模拟南海海水.两种不同基体的 GFRP(430 树脂为基体的复合材料简称 430 复材,以 1967 树脂为基体的简称 1967 复材)分别在室温和 60 °C 海水中浸泡.加速试验温度选择参考 ASTM D7705 标准确定^[11].室温海水浸泡时间为 15 d、30 d、60 d、90 d、150 d、210 d,60 °C 海水浸泡的时间为 30 d、60 d、90 d.

2.2 拉伸试验

拉伸试验在青岛海检集团有限公司依据 ISO 527-4:1997 标准完成,室温和 60 °C 下计划浸泡天数达到以后,取出试样擦干其表面水分后用 WDW-100E 拉伸试验机测量其拉伸强度.拉伸速率按照规范要求取 2 mm/min.

2.3 T_g 测量

取拉伸试验完成后试样表面的树脂粉末,用精度为十万分之一的 METTLER TOLEDO 天平进行称重然后使用南方科技大学分析测试中心的差示扫描量热仪 Discovery DSC 进行 T_g 测量.

对未经海水浸泡和 60 °C 海水浸泡 30 d、60 d、90 d 的 430 复材试样,依据规范 GB-T19466.1、GB-T19466.2-2004 进行 DSC 测试,以 10 °C/min 的速率从 0 °C 加温到 200 °C 进行两次升温并记录如图 3.第一次升温将试验材料的热历史消除,取第二次升温曲线记录的数据计算玻璃转化温度.

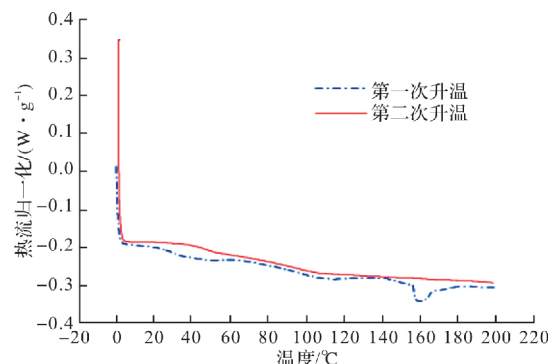


图 3 DSC 测量数据

Fig. 3 DSC test data

3 试验结果与分析

3.1 试样表面变化

图 4 从左到右依次为室温海水浸泡 0 d、30 d、90 d、120 d、180 d、210 d 的 430 复材试样, 可见试样表面树脂光洁度随着浸泡时间的增加而降低。

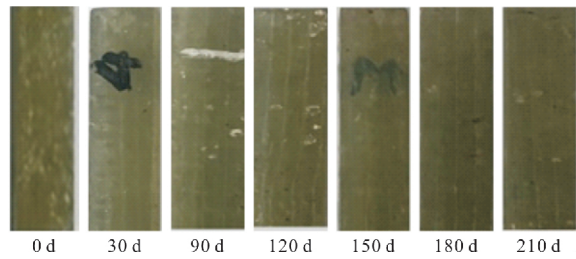


图 4 室温海水浸泡后的试样(430 复材)
Fig. 4 Specimens after seawater immersion at room temperature (430 FRP)

在 60 ℃ 海水中浸泡的 430 复材试样如图 5 所示, 从左到右依次高温海水浸泡时间为 30 d、60 d、90 d, 试样表面的颜色及光洁度并无明显变化。

3.2 T_g 变化

经过 60 ℃ 海水分别在 30 d、60 d、90 d 浸泡的 430 复材试样的 T_g 测量结果如图 6 所示。可见 T_g 值随着浸泡时间的增加而降低。在浸泡初期 T_g 下降速率较大但随着浸泡时间的增加 T_g 的下降减慢。导致 T_g 下降的原因: 由于水扩散进入树脂基体, 起了增塑剂的作用, 使树脂基体大分子溶胀, 分子之间距离增大, 破坏了分子链间的范德华力和氢键, 因此, 减小了大分子链间的作用力, 使分

子链的运动能力增强^[9]。

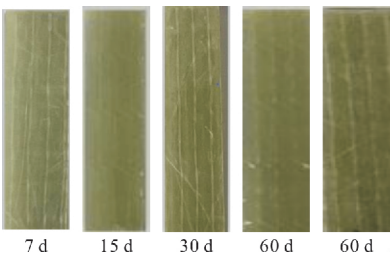


图 5 高温海水浸泡后的试样(430 复材)
Fig. 5 Specimens after seawater immersion at 60 ℃ (430 FRP)

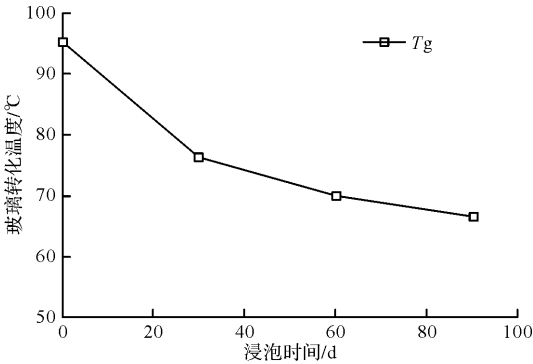


图 6 浸泡时间对 T_g 的影响(430 复材)
Fig. 6 Effect of immersion time on T_g (430 Matrix)

3.3 拉伸性能

1967 复材和 430 复材试样在室温海水中浸泡后的拉伸强度如表 2、3 所示, 各测试点的平均值变化如图 7 所示。430 复材的拉伸强度在浸泡前后均比 1967 复材高。浸泡 210 d 后两种复材的拉伸强度都变化不大, 短期内两种复材性能都不会降低。

表 2 室温下海水浸泡试样拉伸强度(1967 复材)

Tab. 2 Tensile strength of specimens after seawater immersion at room temperature (1967 Matrix)

天数/d	试样强度/MPa						平均值/MPa	方差	离散系数/%
0	664	610	652	564	595		617	36.8	5.97
15	617	569	598	519	599		580	34.3	5.92
30	601	671	616	654	649		638	25.8	4.04
60	672	615	637	722	680	728	676	41.0	6.07
90	643	737	729	689	630	607	673	49.3	7.33
150	640	650	641	662	609		640	17.6	2.75
210	644	573	623	602	653	629	621	26.7	4.31

表 3 室温下海水浸泡试样拉伸强度(430 复材)

Tab. 3 Tensile strength of specimens after seawater immersion at room temperature (430 Matrix)

天数/d	试样强度/MPa						平均值/MPa	方差	离散系数/%
0	725	762	610	665	705	725	699	49.1	7.02
15	723	681	674	689	668	723	693	22.2	3.20
30	739	699	679	718	691	692	703	20.0	2.83
60	760	705	673	741	757		727	33.4	4.60
90	758	683	729	739	707	728	724	23.8	3.28
150	707	692	683	707	715	585	682	44.4	6.52
210	711	740	721	644	742	699	710	33.0	4.65

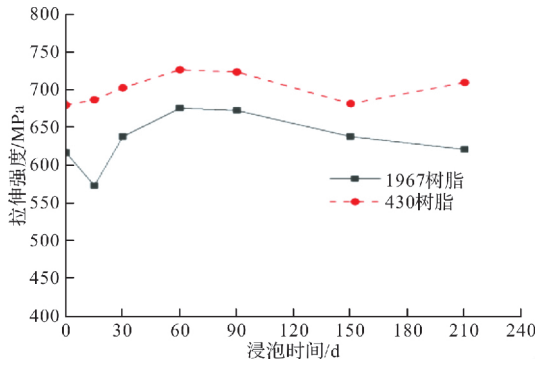


图7 室温下试样拉伸强度

Fig. 7 Tensile strength at room temperature

由于玻璃纤维和树脂基体的膨胀系数不同,从固化温度冷却到室温时在复合材料内部产生残余热应力^[12],该残余热应力一般在纤维中为压应力,在基体中为拉应力.水分子进入树脂基体会产生多种效应:一是润滑树脂分子减少运动阻力并

产生增塑作用,此效应有助于消除部分残余应力;二是树脂吸水膨胀大于纤维,从而在纤维中产生拉应力而基体中产生压应力,此效应与残余热应力相反.两种效应都有利于释放残余热应力而提高拉伸强度,海水浸泡早期这种作用强于海水劣化作用时试样强度有所升高.在浸泡60 d后,1967 复材试样比初始值提高了9.6%,430 复材试样提高了7.0%.由于不同的基体及生产工艺所产生的残余热应力会不同,这种初始强度升高的程度也会不同,有的情况可能没有这一阶段因而拉伸强度从浸泡开始就随着时间的增加而降低.

1967 复材和 430 复材的试样在 60 ℃ 海水下浸泡后的拉伸强度如表 4、5 所示,变化如图 8 所示.由于高温加速了水分子进入材料导致拉伸强度在 7 d 的时候达到了最大值.浸泡 90 d 后,1967 复材的拉伸强度降低了 6%,430 复材降低了 18.5%.

表 4 60 ℃ 海水浸泡下试样拉伸强度(1967 复材)

Tab. 4 Tensile strength of specimens after seawater immersion at 60 ℃ (1967 Matrix)

天数/d	试样强度/MPa					平均值/MPa	方差	离散系数/%
0	664	610	652	564	595	617	36.8	5.97
7	668	654	652	663	716	671	23.4	3.50
15	696	573	508	669	696	628	75.3	12.0
30	533	745	570	692	635	635	77.4	12.2
60	621	636	601	565	538	592	36.1	6.09
90	636	590	597	542	543	582	35.6	6.12

表 5 60 ℃ 海水浸泡下试样拉伸强度(430 复材)

Tab. 5 Tensile strength of specimens after immersed at 60 ℃ (430 FRP)

天数/d	试样强度/MPa					平均值/MPa	方差	离散系数/%
0	725	762	610	665	705	725	699	49.0
7	749	721	758	873	810	702	769	57.5
15	629	807	686	804	768	729	737	64.1
30	676	679	620	631	710	663	663	30.3
60	644	633	631	607	688	620	637	25.5
90	541	521	558	569	504	565	543	23.8

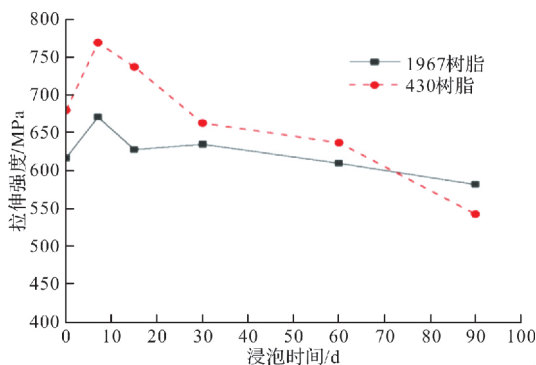


图8 60 ℃ 高温下试样拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength of specimens after seawater immersion at 60 ℃

从图 7 和 8 可见海水对 GFRP 的劣化作用分

为三个阶段,可以用公式(1)对其拉伸强度的变化进行拟合:第一个阶段海水浸泡初期材料吸水润滑树脂分子并产生增塑作用,因树脂膨胀高于纤维而在纤维中产生拉应力、基体中产生压应力,有助于残余热应力的释放,拉伸强度升高(\bar{f}_1 起主要作用);第二阶段残余热应力已比较充分释放,材料吸水后产生的纤维拉应力和基体压应力起主要作用而导致拉伸强度降低(\bar{f}_2 起主要作用);第三阶段水分子进入材料破坏基体和纤维的界面,拉伸强度快速降低(\bar{f}_3 起主要作用).

$$\bar{f}_r = 1 + \bar{f}_1 - \bar{f}_2 - \bar{f}_3 \quad (1)$$

$$\bar{f}_1 = \alpha(1 - e^{\delta_1 t}) \quad (2)$$

$$\bar{f}_2 = \alpha(1 - e^{\delta_2 t}) \quad (3)$$

$$\bar{f}_3 = \beta(1 - e^{s_3 t}) \tag{4}$$

式中: \bar{f}_r 为对未浸泡强度归一化后的剩余强度;
 α 、 β 、 s_1 、 s_2 、 s_3 为拟合系数. 对本试验的两种不

同基体 GFRP, 拟合系数如表 6 所示. 图 9, 10 表明拟合结果与试验结果吻合.

表 6 公式(1)的拟合参数
Tab. 6 Fitted coefficients

试验名称	α	β	s_1	s_2	s_3
室温 1967 复材	0.40	0.50	-0.019	-0.011	-8.0E-05
60 ℃1967 复材	0.087	0.88	-2.9	-0.026	-7.7E-4
室温 430 复材	0.27	0.53	-0.014	-0.008 5	-4.1E-05
60 ℃430 复材	0.17	0.99	-2.8	-0.027	-2.5E-3

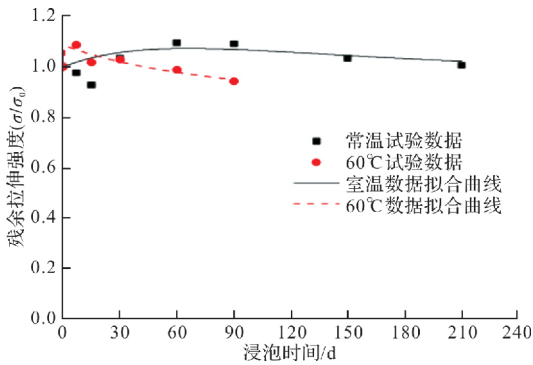


图 9 试验数据拟合曲线(1967 复材)
Fig. 9 Fitted curve of test data (Matrix 1967)

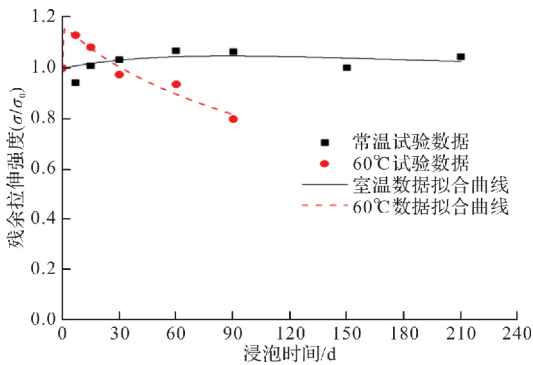


图 10 试验数据拟合曲线(430 复材)
Fig. 10 Fitted curve of test data (Matrix 430)

公式(1)可以用来预测复合材料海水浸泡后的剩余拉伸强度. 如图 11 所示, 20 a 后室温下 1967 树脂基体的复合材料拉伸强度降低了 22%, 430 树脂基体的复合材料降低了 13.7%, 说明乙烯基酯玻璃纤维复合材料长时间浸泡在海水中仍能保持较高的强度.

4 结论

- (1) 在浸泡前后乙烯基酯玻璃纤维复合材料的拉伸强度比多环戊二烯玻璃纤维复合材料高;
- (2) 水分子进入树脂基体会产生多种效应: 一是润滑树脂分子减少运动阻力并产生增塑作用; 二是树脂吸水膨胀大于纤维, 在纤维中产生拉应力而基体中产生压应力. 两种效应都有利于释放

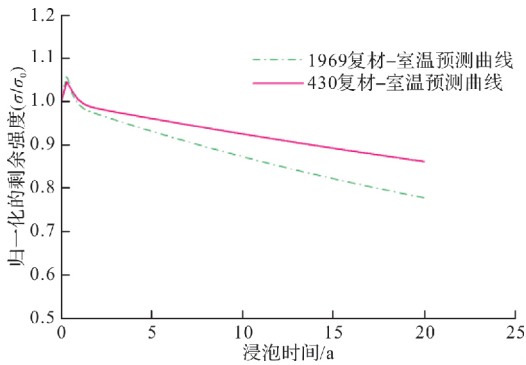


图 11 拉伸强度预测曲线
Fig. 11 Model predictions of tensile strength

残余热应力而提高拉伸强度, 海水浸泡早期这种作用强于海水劣化作用时试样强度有所升高;

(3) 海水对 GFRP 的劣化作用分为三个阶段: 第一个阶段海水浸泡初期材料吸水有助于残余热应力的释放, 拉伸强度升高; 第二阶段残余热应力释放完毕而材料吸水产生相反内应力(纤维受拉基体受压)导致拉伸强度开始降低; 第三阶段水分子进入材料破坏基体和纤维的界面损伤界面粘结, 拉伸强度快速降低;

(4) 本文通过曲线拟合外插法预测所测试材料在海水长时间浸泡后的拉伸性能, 两种树脂在海水中浸泡 20 a 后损失的拉伸强度都在 25% 以内, 其中乙烯基酯树脂降低 13.7%, 预测在南海环境下乙烯基酯树脂复合材料具有更好的耐久性.

参考文献 References

[1] 沈观林, 胡更开. 复合材料力学[M]. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 2013.
SHEN G L, HU G K. Composite mechanics[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.

[2] 杨珍菊. 国外复合材料行业进展与应用(下)[J]. 纤维复合材料, 2017, 34(3): 36-39.
YANG Z J. Progress and application of composite materials industry abroad (Part 2)[J]. Fiber Composites, 2017, 34(3): 36-39.

- [18] YAN Y H, LIANG H J, LU Y Y, et al. Behaviour of concrete-filled steel-tube columns strengthened with high-strength CFRP textile grid-reinforced high-ductility engineered cementitious composites[J]. Construction and Building Materials, 2020.
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 建筑构件耐火试验方法第1部分: 通用要求: GB/T 9978.1-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
China Association for Standardization. Fire-resistance tests: Elements of building construction—Part 1: General requirements: GB/T 9978.1-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [20] 陈宗平, 陈俊睿, 薛建阳, 等. 高温后钢材及再生混凝土的力学性能试验研究[J]. 工业建筑, 2014, 44(11): 1-4.
CHEN Zongping, CHEN Junrui, XUE Jianyang, et al. Experimental study of mechanical behavior of steel and recycled aggregate concrete after high temperature[J]. Industrial Construction, 2014, 44(11): 1-4.
- [21] American Society for Testing and Materials. Standard test method for static modulus of elasticity and Poisson's ratio of concrete: ASTM C469/C469M-14 [S]. Pennsylvania, USA: ASTM international, 2014.
- [22] Japan Society of Civil Engineers (JSCE), Recommendations for design and construction of high performance fiber reinforced cement composites with multiple fine cracks (HPFRCC) [S]. Tokyo: JSCE, 2008.
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 金属材料拉伸试验(第1部分: 室温试验方法): GB/T228.1-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
China Association for Standardization. Metallic materials: Tensile testing Part 1: Method of test at room temperature: GB/T228.1-2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [24] 柳钦. FRP-高性能混凝土-钢双壁空心管短柱轴压性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
LIU Qing, Study on axial compression performance of FRP-high performance concrete-steel double skin tubular stub column[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.

(编辑 沈 波)

(上接第163页)

- [3] 严侃, 黄朋. 复合材料在海洋工程中的应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(12): 99-104.
YAN K, HUANG P. Application of composite materials in ocean engineering[J]. FRP/Composites, 2017(12): 99-104.
- [4] 崔宁, 谢铜辉, 张西伟, 等. 水下生产系统后保护方案研究[J]. 中国新技术新产品, 2019(7): 106-108.
CUI N, XIE J H, ZHANG X W, et al. Study on post protection scheme of underwater production system[J]. New Technology & New Products of China, 2019(7): 106-108.
- [5] 白冰, 罗超, 亢冬春, 等. 新型水下结构保护罩在南海典型油气开发区域应用的可行性研究[J]. 海洋工程装备与技术, 2020, 7(3): 190-194.
BAI B, LUO C, KANG D C, et al. Feasibility study on the application of new subsea structure protection cap in typical oil & gas development area of South China Sea[J]. Ocean Engineering Equipment and Technology, 2020, 7(3): 190-194.
- [6] JOSÉ-TRUJILLO E, RUBIO-GONZÁLEZ C, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ J A. Seawater ageing effect on the mechanical properties of composites with different fiber and matrix types[J]. Journal of Composite Materials, 2019, 53(23): 3229-3241.
- [7] GU H. Behaviours of glass fibre/unsaturated polyester composites under seawater environment[J]. Materials & Design, 2009, 30(4): 1337-1340.
- [8] 谢晶, 李地红, 于漠南, 等. SW901 环氧乙烯基复合材料的耐海水腐蚀性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(4): 41-46.
XIE J, LI D H, YU M N, et al. Performance of resistance to sea water of sw901 EPOXY vinyl ester composite[J]. Materials Science and Technology, 2011, 19(4): 41-46.
- [9] 王莉莉. 碳纤维/乙烯基酯树脂拉挤复合材料的环境老化行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
WANG L L. Effects of environments on pultruded carbon fiber/vinyl ester resin composite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.
- [10] GARCIA-ESPINEL J D, CASTRO-FRESNO D, PARBOLE GAYO P, et al. Effects of sea water environment on glass fiber reinforced plastic materials used for marine civil engineering constructions[J]. Materials & Design, 2015, 66: 46-50.
- [11] BENMOKRANE B, ALI A H, MOHAMED H M, et al. Laboratory assessment and durability performance of vinyl-ester, polyester, and epoxy glass-FRP bars for concrete structures[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114: 163-174.
- [12] YANG L, YAN Y, MA J, et al. Effects of inter-fiber spacing and thermal residual stress on transverse failure of fiber-reinforced polymer-matrix composites[J]. Computational Materials Science, 2013, 68: 255-262.

(编辑 沈 波)