

# 玄武岩纤维布/不饱和聚酯复合材料耐老化性能

杨越飞<sup>1,2</sup>, 杨文斌<sup>1\*</sup>, 徐建锋<sup>1</sup>, 赖佳佳<sup>1</sup>, 宋剑斌<sup>1</sup>, 张欣向<sup>1</sup>

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002; 2. 国家人造板及林化工产品质量监督检验中心, 三明 365000)

**摘要:**为探明玄武岩纤维/不饱和聚酯(UP, unsaturated polyester resin)复合材料的耐候性和力学性能,通过人工模拟加速气候箱对复合材料进行紫外光和冷凝处理,并测试、分析老化前后复合材料的力学性能、微观结构及化学结构的变化。力学性能测试发现,老化后的复合材料力学性能下降明显,拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弹性模量与未老化相比分别下降了35%、20%、60%和52%。扫描电子显微镜(SEM, scan electron microscope)观察老化前后的复合材料,发现包裹在纤维周围的树脂逐渐脱落,基体降解并产生碎片和横向裂纹并不断扩展形成多级开裂。傅立叶红外光谱分析(FTIR, Fourier transform infrared spectrum)测试发现,老化后的复合材料在 $1725\text{ cm}^{-1}$ 处的酯羰基吸收峰减弱, $1280$ 和 $1130\text{ cm}^{-1}$ 处酯基消失;同时,在 $747$ 和 $702\text{ cm}^{-1}$ 处的邻苯型1,2-二取代吸收峰也消失。研究结果表明,不饱和聚酯上的羰基与双键或苯环上的羰基共轭体系发生变化,使酯羰基分解产生CO;同时,聚酯发生链断裂、自由基终止等交联反应。玄武岩纤维/UP复合材料的耐老化研究有利于延长该产品的使用寿命,对下一阶段制备玄武岩纤维/亚麻纤维混杂复合材料的耐候性和力学性能提供参考依据。

**关键词:**复合材料;玄武岩;纤维;不饱和聚酯;耐老化性能;力学性能

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.22.041

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-22-0332-07

杨越飞, 杨文斌, 徐建锋, 等. 玄武岩纤维布/不饱和聚酯复合材料耐老化性能[J]. 农业工程学报, 2014, 30(22): 332-338.

Yang Yuefei, Yang Wenbin, Xu Jianfeng, et al. Aging-resistant performance of basalt fabrics/unsaturated polyester resin composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(22): 332-338. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

玄武岩纤维以天然玄武岩为原料,破碎后加入熔窑中,在高温熔融后,拉伸成纤维。无机玄武岩纤维采用单组分矿物原料熔体制备而成,在耐高温、化学稳定性、耐腐蚀性和耐候性等性能方面优于玻璃纤维。同时,玄武岩纤维原料来源广泛,生产成本低、能耗少,深受各国学者的关注<sup>[1-5]</sup>。目前利用玄武岩制备的复合材料主要用于混凝土、道路交通桥梁和水处理的过滤设备等。

玄武岩纤维/UP(不饱和聚酯, unsaturated polyester resin)复合材料在加工、使用过程中,会受到环境因素的影响,其物理和化学性质及力学性能发生不可逆的变化现象,这种现象被称为老化<sup>[6]</sup>。复合材料在老化过程中,表面会出现裂纹、粉化及

光学颜色变化等,同时,力学性能以及高分子化合物也会发生相应的变化。国内外学者对复合材料耐老化性能进行了研究。Sim等<sup>[7]</sup>研究表明玄武岩/UP复合材料的片状试件在沸水中1h,其界面剪切强度下降了40%。杜武青等<sup>[8]</sup>用X射线光电子谱(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)研究不饱和聚酯人工加速耐老化行为,结果表明紫外光是不饱和聚酯降解的主要原因。杨勇新等<sup>[9]</sup>对玄武岩纤维布分别与进口改性聚氨酯结构树脂胶,型号ISR1和国产树脂多元酚氧化还原树脂胶,型号分别为CSR1、CSR2、CSR3制备复合材料,并研究其在湿热老化箱中的物理化学变化。Mouzakis等<sup>[10]</sup>在人工模拟加速老化环境下对玻璃纤维/聚酯复合材料进行研究,结果表明老化后的复合材料出现裂纹,基体表面更硬,脆性增大。

植物纤维具有可降解、密度低、性价比高等优点深受国内外学者关注<sup>[11-12]</sup>。但是大部分植物纤维如亚麻、竹子、黄麻、大麻等主要成分之一纤维素,在紫外光照、热效应和潮湿环境下,植物纤维/UP制备的复合材料容易发生降解,导致其力学性能下降<sup>[13]</sup>,不利于长期在户外使用。为进一步改进植物纤维的耐候性,表层用玄武岩纤维进行混杂,采用“三明治”设计方式进行制备复合材料。

收稿日期: 2014-08-21 修订日期: 2014-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(31170535)

作者简介: 杨越飞,男(汉族),四川内江人,博士,主要从事木质复合材料研究。福州 福建农林大学材料工程学院,350002。

Email: yang000424@126.com

\*通信作者: 杨文斌,男(汉族),福建福州人,福建农林大学材料工程学院教授,博士,博士生导师,主要从事生物质复合材料研究。福州 福建农林大学材料工程学院,350002。Email: fafuywb@163.com

基于以上考虑, 本试验设计在加速老化环境下, 研究玄武岩纤维/UP 复合材料的降解机理和力学性能变化, 利用万能力学试验机、扫描电子显微镜 (SEM, scan electron microscope) 和傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, Fourier transform infrared spectrum) 对复合材料进行表征, 通过检测老化前后复合材料的力学性能、SEM 分析弯曲试件的断面形貌以及 FTIR 光谱分析老化前后复合材料基团上的变化, 揭示复合材料降解的机理, 验证该材料是否具有抗耐候性。这不仅可以预测该材料的使用寿命, 更重要的是为下一步深入研究玄武岩/亚麻混杂纤维复合材料的耐候性提供参考依据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

试验材料: 玄武岩平纹纤维布 (增强纤维), 端头直径  $7\ \mu\text{m}$ , 厚度  $0.18\ \text{mm}$ , 面密度  $200\ \text{g}/\text{cm}^2$  (东莞俄金玄武岩纤维有限公司); 不饱和聚酯 196<sup>#</sup> (基体) (佛山市东和玻璃钢复合材料有限公司); 过氧化甲乙酮 (引发剂) (国药试剂有限公司), 异辛酸钴 (促进剂), (阿拉丁试剂上海有限公司)。

试验仪器: 平板硫化机 (型号 50T, 杭州苏桥佳迈机械设备有限公司); 热压机 (型号 BY24, 上海人造板机械有限公司); 微机控制电子万能试验机 (型号 CMT-6104, 深圳市新三思计量技术有限公司); 加速老化试验箱 (型号 QUV/SPRAY, 美国 Q-lab 有限公司); 扫描电镜 (型号 XL30E, 荷兰 FEI 有限公司); 傅里叶红外光谱仪 (型号 Nicolet 380, 美国力高特有限公司)。

### 1.2 复合材料的制备工艺

试验主要采用模压来制备复合材料, 具体工艺流程如下图 1 所示。

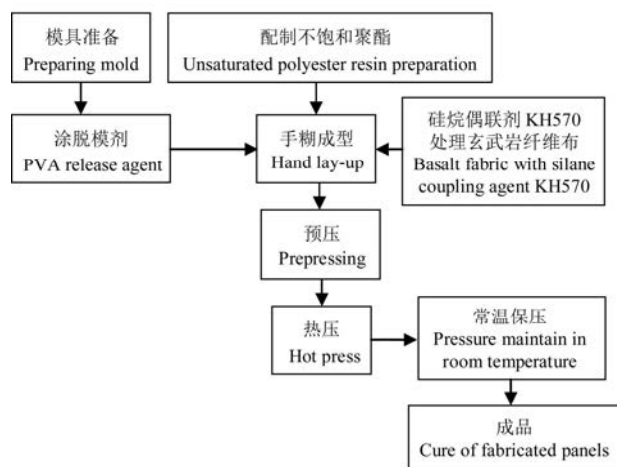


图 1 玄武岩纤维增强不饱和聚酯复合材料的制备工艺

Fig.1 Preparation technology of basalt fiber reinforced unsaturated polyester resin composites

玄武岩平纹纤维层数为 15 层, 纤维与不饱和聚酯的质量比为 1:1, 引发剂和固化剂都为不饱和聚酯质量的 1%。预压时间为 6 min, 压力为 3 MPa, 其目的是排除纤维与胶层之间的空气, 使二者充分接触; 预压结束后放入平板硫化机中, 按照设定好的温度  $110^\circ\text{C}$ 、压力 9 MPa 和时间 10 min 进行热压, 高温高压能促进不饱和聚酯充分固化, 形成交联大分子化合物。结束后, 放入预压机中进行常温保压处理, 压力为 5 MPa, 时间为 60 min。

### 1.3 测试与表征

复合材料的物理力学性能检测方法按纤维增强塑料拉伸性能试验方法 GB/T1447—2005、纤维增强塑料弯曲性能试验方法 GB/T1449—2005。测试拉伸、弯曲性能的试样规格分别为:  $180\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ ,  $60\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ , 在万能力学试验机 CMT-6104 上进行测试。拉伸测试中, 加载速度为  $10\ \text{mm}/\text{min}$ , 夹持距离 110 mm; 弯曲测试中, 加载速度为  $10\ \text{mm}/\text{min}$ , 跨距 50 mm, 每次测试为 3 个试件, 取其平均值。复合材料的耐老化按照 ASTM G154-06 紫外加速老化标准, 紫外光灯为 UVA-340, 辐照度为  $0.89\ \text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{nm})$ , 光照时间为 8 h, 光照温度为  $60^\circ\text{C}$ ; 冷凝 4 h, 温度为  $50^\circ\text{C}$ , 然后依次循环 2 个步骤, 如下图 2 所示。SEM 的试件是用老化前后破坏的弯曲试件的断面镀金, 在 15 kV 进行观察。FTIR 的试件是采用压片法制作, 用溴化钾与试件粉末 (质量比 100:1) 混合均匀后使用。

## 2 结果与分析

### 2.1 紫外老化对复合材料拉伸和弯曲性能的影响

#### 2.1.1 紫外老化对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

图 2 为复合材料试样在加速老化试验箱老化 0、1、3、10、13、23 和 30 d 后, 其拉伸强度和断裂伸长率的变化。从 0 到 10 d, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐步降低, 随老化时间的增加, 其强度和断裂伸长率趋于稳定状态。复合材料老化 30 d 与未老化复合材料的拉伸强度和断裂伸长率相比分别下降了 35% 和 20%。为了更好的比较老化时间对复合材料拉伸试件是否影响显著, 作者采用单因素方差分析进行研究。通过 SPSS16.0 软件对复合材料的拉伸强度进行方差分析, 结果如下表 1 所示, 相伴概率 (Sig) 值为 0.002, 远小于显著性水平 0.05, 表明老化时间对复合材料的拉伸强度有显著影响, 这一研究结果与张琦等<sup>[14]</sup>研究的结果相同。

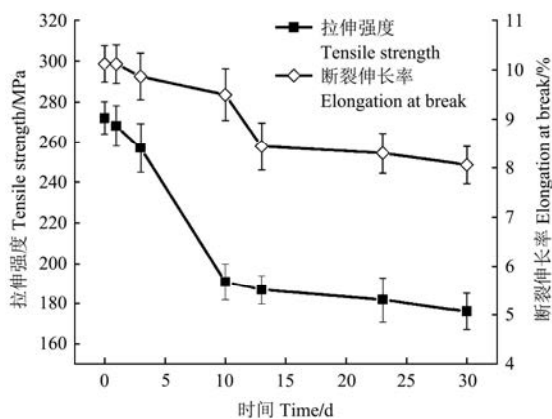


图2 老化时间对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响  
Fig.2 Effect of aging time on tensile strength and elongation at break of composites

表1 老化时间对试件拉伸强度影响的方差分析

Table 1 ANOVA analysis for influence of aging time on tensile strength

	离差平方和 Sum of squares for error	自由度 df	平均离差 平方和 Mean square	F 值 F value	相伴 概率 Sig.
组间 Between groups	36 721.619	6	6 120.270	91.870	0.002
组内 Within groups	932.667	14	66.619		
总和 Total	37 654.286	20			

### 2.1.2 紫外老化对复合材料弯曲强度和弹性模量的影响

从图3中观察,在0~3 d,复合材料的弯曲强度和模量下降趋势明显,但3~10 d弹性模量下降缓慢,而弯曲强度则保持持续下降;表明在该时间段,紫外光并未完全穿透材料。乔琨等<sup>[15]</sup>研究表明老化后的碳纤维增强环氧树脂复合材料的弯曲强度下降,但弹性模量并未下降,主要原因是紫外老化对纤维表层产生影响,但未扩散到内部,这一研究结果与本文相同。老化30 d复合材料的弯曲强度和模量与0 d相比分别下降了60%和52%。为进一步分析老化时间对弯曲试件的力学性能影响是否显著,利用单因素方差分析试验数据,结果如下表2所示, Sig.值为<0.001,表明老化时间对复合材料的弯曲强度有非常显著的影响。

通过耐老化试验研究,可以预测该材料的使用寿命。本文的玄武岩纤维/UP复合材料在老化10 d后,弯曲强度为120 MPa,在类似产品中如:玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料,根据JB/T7770-1995《不饱和聚酯玻璃纤维增强模塑料》<sup>[16]</sup>,团状模塑料(dough moulding compound, DMC)的弯曲强度 $\geq 90$  MPa和片状模塑料(sheet moulding compound, SMC) $\geq 135$  MPa,可以得出这几种产品的弯曲强度值的排序为 DMC<复合材料<SMC。在本试验的测试环境条件下,复合材料经过10~13 d后,由于力学性能下降而未达到JB/T7770《不饱和聚酯玻

璃纤维增强模塑料》的弯曲强度指标,即该材料的最大使用寿命为10~13 d。

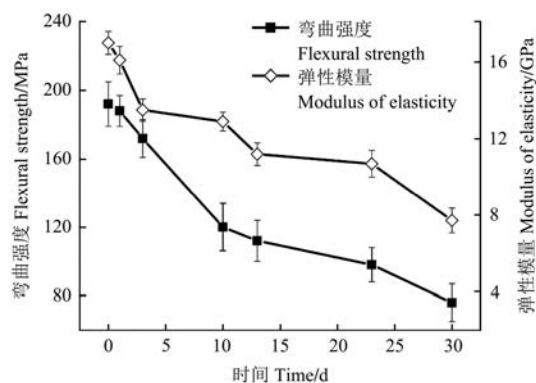


图3 老化时间对复合材料弯曲强度和弹性模量的影响  
Fig.3 Effect of aging time on flexural strength and modulus of elasticity of composites

表2 老化时间对试件弯曲强度影响的方差分析

Table 2 ANOVA analysis for influence of aging time on flexural strength

	离差平方和 Sum of squares for error	自由度 df	平均离差 平方和 Mean square	F 值 F value	相伴 概率 Sig.
组间 Between groups	37807.238	6	6301.206	126.748	<0.001
组内 Within groups	696.000	14	49.714		
总和 Total	38503.238	20			

## 2.2 复合材料降解机理和断面形貌表征

玄武岩纤维主要含SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O等多种金属氧化物<sup>[17]</sup>,具有良好的抗紫外老化性能。因而紫外光的老化作用主要集中于复合材料中的高分子部分,并随时间延长而逐渐向材料内部发展。本试验采用紫外光和冷凝手段对复合材料耐老化处理,主要是紫外光、温度、以及空气中氧气等因素会严重影响高分子聚合物。

### 2.2.1 不饱和聚酯降解机理探讨

不饱和聚酯的紫外和热氧化降解都要经历3个阶段,分别是引发反应、增长反应和终止反应。不过光氧化降解激发源比热氧化降解更多,而且光氧化降解比热氧化降解使材料老化更加严重。在光照和温度作用下,分子热运动加剧,导致分子链断裂产生自由基,自由基会攻击邻近的高分子链,形成自由基链式反应,导致不饱和聚酯降解。本试验用不饱和聚酯196#主要是由邻苯二甲酸和二元醇的聚酯苯乙烯溶液为主要原料。经过紫外光照射后,羰基与苯环上 $\pi$ 电子云产生共振,形成超共轭体系,在紫外光持续的照射下,激发超共轭体系并以共振形式产生游离基和小分子化合物。化合物中氧分子会主动攻击高分子链上的活跃基团如:双键、羟基、叔碳原子上的氢和原子,从而形成高分子过氧自由

基或过氧化物，从而破坏分子链；然后，过氧化自由基可直接形成羟基（C—OH）或经  $\alpha$  断裂形成羰基（C=O），羰基再重复前面的过程生产酸、酯基（—COOH、O=C—O。同时，老化后烷氧自由基首先形成 C—O 和 C=O，C=O 再进一步氧化生成酯基（O=C—O），氧化物经过紫外光降解形成 CO、CO<sub>2</sub> 和自由基<sup>[8,10]</sup>。

### 2.2.2 断面形貌表征

测试复合材料的拉伸试件时，可以观察老化时间越长的试件，其破坏后会产生层裂，破坏试件的周围产生树脂碎块，力学强度下降明显，如下图 4 所示。

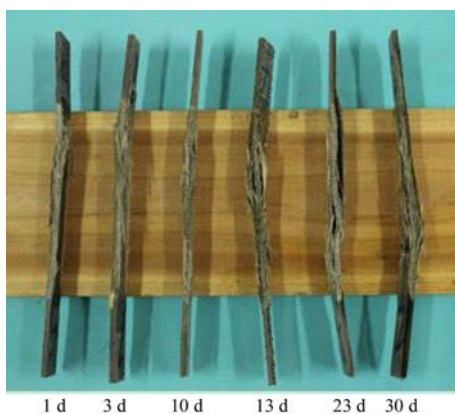


图 4 老化不同程度的拉伸试件

Fig.4 Tensile specimens with different aging times

为了凸显弯曲试件老化前后颜色的变化，本试验选择了弯曲试件未老化 A 和老化 30 d 后 B 进行对比，见图 5 所示。

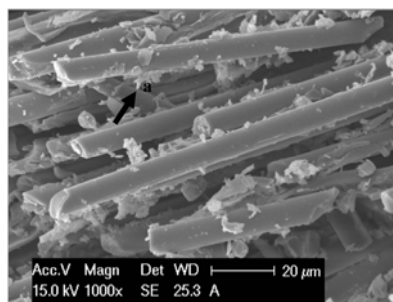


注：A 为老化弯曲试件，B 为老化后弯曲试件。  
Note: A is bending specimens before aging, B is bending specimens after aging.

图 5 老化前后的弯曲试件

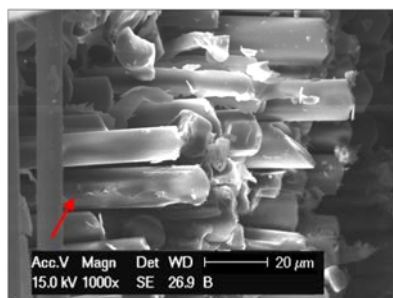
Fig.5 Bending specimens before and after aging

从试件表面上观察，B 试件明显比 A 试件颜色更浅，显示暗黄色，宏观上观察复合材料表面颜色变化可以反映出材料老化的程度；因为不饱和聚酯在长期使用过程中，会出现老化，表面失去光泽，颜色变黄<sup>[18]</sup>。为进一步观察试件断面结构，利用 SEM 观察 A 和 B 试件的破坏断面，具体如图 6 所示。



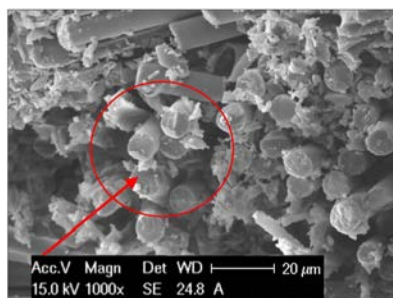
a. 未老化的弯曲试件表面

a. Surface of bending specimen before aging



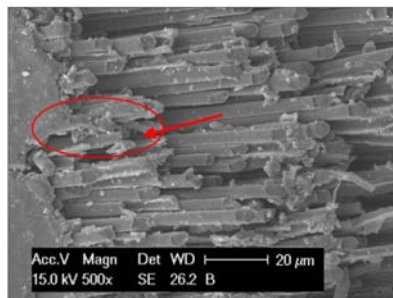
b. 老化后的弯曲试件断面

b. Fracture surface of bending specimen after aging



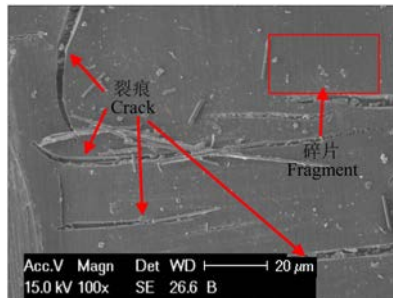
c. 未老化的弯曲试件断面

c. Fracture surface of bending specimen before aging



d. 老化后的弯曲试件断面

d. Fracture surface of bending specimen after aging



e. 老化后弯曲试件的裂痕和碎片

e. Crack and fragment of bending specimens after aging

图 6 复合材料的弯曲试件断面扫描电镜图

Fig.6 SEM images of flexural fracture of composites

从图 6a 可以观察到, 试件表层的断裂面的纤维周围被树脂包裹, 见箭头所示。而图 6b 中, 明显可以观察到纤维周围树脂很少。此外, 从图 6c 中可以观察到纤维的破坏方式主要是以纤维断裂为主, 断面纤维破坏比较整齐; 而图 6d 中表层树脂已经破坏, 断裂面纤维破坏参差不齐, 在整个试件破坏过程中, 基体产生大量碎片, 产生基体横向裂纹, 见图 6e 图所示。基体横向裂纹的出现是由于材料中原始的微裂纹存在, 当外载荷增大到某值时, 最严重的微裂纹率先扩展成基体横向裂纹, 从而形成多级开裂状态。随外载荷不断增大, 其他一些微裂纹也相继扩展成横向裂纹, 从而形成多级开裂状态<sup>[19]</sup>。

以上分析表明老化后试件的基体在紫外和水热作用下, 发生了降解, 树脂脱落并产生碎片同时基体产生横向裂纹并不断展开也是导致整个复合材料的力学强度下降的主要原因。

### 2.3 FTIR 表征

从图 7 中可以看出玄武岩纤维/UP 复合材料的吸收峰多, 基团复杂, 而玄武岩纤维和降解后复合材料则相对简单。首先, 从玄武岩纤维谱图中, 观察到在  $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  出现  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ,  $900\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{Si}-\text{OH}$ <sup>[15]</sup>。在复合材料的谱图中,  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  特征峰,  $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  为苯环上邻位取代的酯基共轭所致,  $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$  处有明显的特征峰, 为酯羰基( $\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动; 在  $1\ 280$  和  $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$  处有  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  特征峰, 分别为酯基中的醚氧键基的对称伸缩振动 ( $\delta_s$ ) 和不对称伸缩振动 ( $\delta_{as}$ );  $1\ 452\ \text{cm}^{-1}$  处的苯环骨架振动峰和  $747$ 、 $702\ \text{cm}^{-1}$  处的邻苯型 1,2-二取代出现强吸收峰。

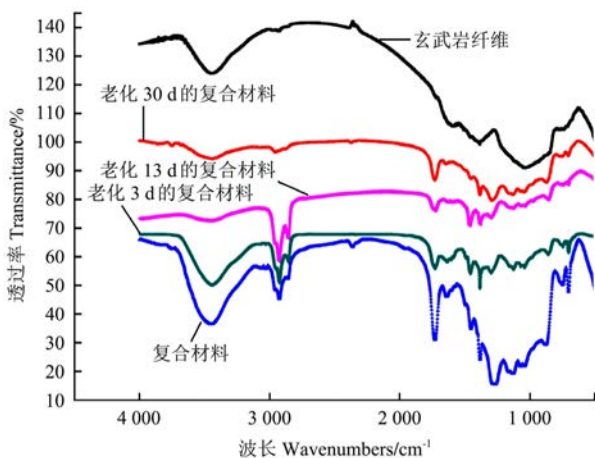


图 7 玄武岩纤维和复合材料老化前后的红外光谱

Fig.7 FTIR spectra of basalt fibers and composites before and after aging

老化 3 d 后的玄武岩纤维/UP 复合材料, 从图 7

上观察与未老化的谱图相比变化不明显, 只有  $-\text{OH}$  特征峰减弱, 因为不饱和聚酯脂肪链上的叔碳原子上形成氢过氧化物。老化 13 d 后,  $-\text{OH}$  特征峰会逐渐消失, 苯环上的邻位取代的酯基共轭作用产生自由基, 因此,  $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$  特征峰位减弱。老化 30 d 后, 在  $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$  明显可以观察酯羰基( $\text{C}=\text{O}$ )吸收峰减弱。由于紫外光的照射,  $\text{C}=\text{O}$  断裂, 生成  $\text{CO}_2$ ;  $1\ 280$  和  $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$  处酯基消失, 其原因是聚酯在光氧化时发生链断裂、自由基终止等交联反应;  $1\ 452\ \text{cm}^{-1}$  处的苯环骨架振动峰和  $747\ \text{cm}^{-1}$  处的邻苯型 1,2-二取代吸收峰消失, 其原因主要是紫外光照射, 激发共轭体系, 以共振形式形成自由基和小分子化合物, 如:  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[20]</sup>。这与前面的不饱和聚酯降解机理是一致的。此外, 通过对比降解后的复合材料与玄武岩纤维谱图发现二者相似, 进一步证实复合材料在加速老化过程中, 不饱和聚酯发生了降解, 导致复合材料界面破坏, 从而影响整个复合材料力学性能。

以上力学性能、SEM 和 FTIR 的研究结果一致表明, 复合材料力学性能明显减弱, 是由于基体发生降解导致基体与纤维的界面结合力下降, 产生裂纹。

### 3 结论

利用玄武岩纤维增强不饱和聚酯制备复合材料, 并对该材料耐候性和力学性能进行了评价, 主要结论如下:

1) 复合材料力学性能下降趋势明显; 老化后与未老化处理的复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别下降了 35% 和 20%, 弯曲强度和弹性模量分别下降了 60% 和 52%。复合材料破坏的方式由弹性形变转变为脆性断裂; 推测其主要原因是基体降解后产生的微裂纹导致复合材料内部应力集中, 从而整体结构受到破坏。

2) 通过扫描电子显微镜 (SEM, scan electron microscope) 观察, 试件老化前后, 包裹在纤维周围的树脂逐渐脱落, 并出现横向裂纹和碎片。结果证明了复合材料力学性能降低的原因主要是基体的降解产生的裂纹导致基体与纤维的界面破坏, 验证了假设。

3) 利用傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR, fourier transform infrared spectrum) 进一步分析玄武岩纤维、复合材料老化前后变化的官能团变化, 如羰基消失, 酯基减弱以及苯环骨架振动峰消失等现象表明基体产生降解, 验证了复合材料老化是基体降解所产生。

4) 人工加速老化后的复合材料在 10~13 d 以内, 其力学性能满足标准要求。但是, 基体的降解和纤维和基体界面结合仍然是导致复合材料产生裂纹的主要原因, 因此, 后期在制备玄武岩/亚麻纤维复合材料的过程中, 重点研究混杂纤维的铺层设计和基体的改性来提高混杂纤维复合材料的耐老化性能。

#### [参 考 文 献]

- [1] 王飙鹏, 张伟. 玄武岩纤维的性能与应用[J]. 建筑技术与应用, 2002(4): 17—18.  
Wang Biaopeng, Zhang Wei. Basalt fiber properties and applications[J]. Research & Application of Building Materials, 2002(4): 17—18. (in Chinese with English abstract)
- [2] Mertiny P, Ursinus K. A methodology for assessing fatigue degradation of joined fibre-reinforced polymer composite tubes[J]. Polymer Testing, 2007, 26(6): 751—760.
- [3] Mittal K L. Silanes and Other Coupling Agents[M]. CRC Press, 2007: 127—128.
- [4] Kurniawan D, Kim B S, Lee H Y, et al. Atmospheric pressure glow discharge plasma polymerization for surface treatment on sized basalt fiber/poly(lactic acid) composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1010—1014.
- [5] Matkó S, Anna P, Marosi G, et al. Use of reactive surfactants in basalt fiber reinforced polypropylene composites[C]// Macromolecular Symposia. WILEY - VCH Verlag, 2003, 202(1): 255—268.
- [6] 韩冬冰, 王慧敏. 高分子材料概论[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003: 51—53.
- [7] Sim J, Park C, Moon D Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures[J]. Composites Part B: Engineering, 2005, 36(6): 504—512.
- [8] 杜武青, 赵晴, 王云英, 等. 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): 60—64.  
Du Wuqing, Zhao Qing, Wang Yunying, et al. Study on accelerated ageing behavior of unsaturated polyester through XPS[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(6): 60—64. (in Chinese with English abstract)
- [9] 杨勇新, 杨萌, 赵颜, 等. 玄武岩纤维布的耐久性试验研究[J]. 工业建筑, 2007, 37(6): 11—15.  
Yang Yongxin, Yang Meng, Zhao Yan, et al. Experimental study of the durability of the basalt fiber cloth[J]. Industrial Construction, 2007, 37(6): 11—15. (in Chinese with English abstract)
- [10] Mouzakis D E, Zoga H, Galiotis C. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs)[J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(3): 467—475.
- [11] Alix S, Lebrun L, Morvan C, et al. Study of water behaviour of chemically treated flax fibres-based composites: A way to approach the hydric interface[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(6): 893—899.
- [12] Jawaid M, Abdul Khalil H P S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1): 1—18.
- [13] Scida D, Assarar M, Poilâne C, et al. Influence of hygrothermal ageing on the damage mechanisms of flax fibre reinforced epoxy composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 48: 51—58.
- [14] 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—62.  
Zhang Qi, Huang Gu. UV effect on the properties of glass fiber reinforced UP laminated composites[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(4): 58—62. (in Chinese with English abstract)
- [15] 乔琨, 朱波, 高学平. 紫外老化对碳纤维增强环氧树脂复合材料性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(21): 2989—2992.  
Qiao Kun, Zhu Bo, Gao Xueping. Influence of artificial accelerating UV aging on carbon fiber reinforced epoxy composite[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(21): 2989—2992. (in Chinese with English abstract)
- [16] JB/T 7770-1995, 不饱和聚酯玻璃纤维增强模塑料[S].
- [17] Lopresto V, Leone C, De Iorio I. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(4): 717—723.
- [18] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 93—96.
- [19] Ary Subagia I D G, Kim Y, Tijing L D, et al. Effect of stacking sequence on the flexural properties of hybrid composites reinforced with carbon and basalt fibers[J]. Composites Part B: Engineering, 2014(58): 251—258.
- [20] Wei B, Cao H, Song S. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(1): 22—29.

## Aging-resistant performance of basalt fabrics/unsaturated polyester resin composites

Yang Yuefei<sup>1,2</sup>, Yang Wenbin<sup>1\*</sup>, Xu Jianfeng<sup>1</sup>, Lai Jiajia<sup>1</sup>, Song Jianbin<sup>1</sup>, Zhang Xinxiang<sup>1</sup>

(1. Material Engineering College, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. National Wood and Forest Product of Chemical Quality Supervision & Inspection Center, Sanming 365000, China)

**Abstract:** Fiber-reinforced composites made up of unsaturated polyester resin (UP) matrices reinforced with glass, carbon and aramid fibers were commonly standard structural materials in engineering fields. In recent years, basalt fibers, have recently gained an increasing attention as possible replacement of the conventional glass or carbon fibers due to their advantages in terms of environmental-friendly, cost-effective, high chemical and physical properties. In order to verify the mechanical properties of basalt fiber fabrics/UP composites, the author used the artificial simulating climate box (UV and Condensation) to accelerate aging process of composites. The methods tested accurately the working life of composites and observed color change of fiber surface in different aging time (0, 3, 10, 13, 23 and 30 d). Variation of mechanical properties, microstructure, functional group were analyzed in detail by mechanic testing machine, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) respectively. The results showed that with the increase of aging time, the color of fiber surface became light yellow and the mechanical properties decreased gradually. Tensile strength and elongation at break of composites were slowly falling in 3 aging days, followed by significant decline after 10 days. Eventually, there were almost little change in the rest of aging time. Tensile strength and elongation at break of composites had decreased 35% and 20% compared with that of composites before aging time. A similar trend could be seen in flexural strength and modulus of elasticity of composites. However, they were more seriously than tensile strength and elongation at break and had decreased 60% and 52% compared with that of composites before aging time. The results of SEM indicated that resin wear around fiber, crack and fragment under the external force, due to degradation of matrix leading to interface failure between basalt fiber and UP. The author analyzed the mechanism of degradation and proposed the hypothesis that matrix had degraded and produced small molecule compound and radical after aging time. The FTIR results showed that Carbonyl and double bond or carbonyl conjugate system of UP were changed, and ester carbonyl was decomposed to release carbon dioxide. The peak at  $1725\text{ cm}^{-1}$  was the characteristic peak of C=O and absorption peak weakened. In addition, both C-O-C appearing at  $1280$  and  $1130\text{ cm}^{-1}$  of ortho-phthalic-1, 2-disubstituted at  $747$  and  $702\text{ cm}^{-1}$  disappeared. Meanwhile, cross-linking reaction such as molecule chains breakage and free-radical termination occurred in composites. This research method rapidly and accurately determined the working life and improved the aging resistance of basalt/flax fiber reinforced UP composites.

**Key words:** composite materials; basalt; fibers; unsaturated polyester resin; aging-resistant performance; mechanical properties