

玻璃钢瓦及平板的大气老化与防护

张少国

(秦皇岛耀华玻璃钢厂 066004)

摘要: 本文以玻璃钢瓦及平板的大气老化现状及聚合物老化机理为依据,讨论了玻璃钢的老化防护。

关键词: 玻璃钢 老化 防老化

玻璃钢在贮存和使用过程中,由于受内外因素的综合影响,使性能逐渐变坏,以致最后丧失玻璃钢的使用价值,这种现象称为玻璃钢的“老化”。玻璃钢老化是一种不可逆变化,或者说是不可逆的化学反应,绝对地防止玻璃钢老化是不可能的。但是,人们可以对玻璃钢老化过程进行观察、研究,逐步认识和掌握玻璃钢老化规律,采用恰当的措施以延缓其老化速度,提高玻璃钢的耐老化性能,以达到延长玻璃钢使用寿命的目的。

1 玻璃钢瓦及平板大气老化特征

长期暴露在大气中的玻璃钢瓦及平板会发生老化,其表现如下:

(1)外观变化。主要是失去原有的光泽,逐渐变色(发黄、发白),表面龟裂,玻璃纤维裸露,表面被污染。

(2)物理化学性能的变化。透过率下降,分子量分布变化,分子量变化,羰基含量变化,耐热、耐寒性能下降,比重发生变化。

(3)机械性能的变化拉伸强度、伸长率、冲击强度、弯曲强度、剪切强度、疲劳强度、硬度、弹性模量、附着力、耐磨强度等性能的变化。

(4)电性能的变化。绝缘电阻、介电常数、介质损耗、击穿电压等电性能的变化。

(5)耐腐蚀性能的变化。耐水、耐酸、耐其

它溶剂性能的变化。

应该指出的是玻璃钢老化过程中上述特征不可能同时出现,往往只是其中一些性能指标的变化,并且常常在外观上出现一种或数种变化为其特征,这些特征对我们研究老化有非常重要的作用。

2 玻璃钢老化因素

2.1 玻璃钢瓦及平板老化内因

(1)聚酯树脂化学结构及链结构的影响

聚酯树脂的化学结构中有羰基、双键、羧基、醚键、碳碳结构。其中树脂中的双键在固化过程中被打开与苯乙烯或其它交联剂交联,但可以肯定地说固化后的树脂仍残存一定数量的双键,这些基团除碳碳结构外都是相对不稳定性结构。

(2)树脂固化后残留引发剂、促进剂及活性基团的影响

聚酯树脂具有工业价值是由于引发剂及促进剂的发现,没有引发剂及促进剂树脂不能固化也谈不上使用。固化残留的引发剂、促进剂都是活性很高的化合物,残留的部分游离基也是不稳定因素。

(3)增强材料与基体界面的影响

玻璃纤维与树脂粘结的牢固程度也是玻璃钢是否耐老化的重要原因。

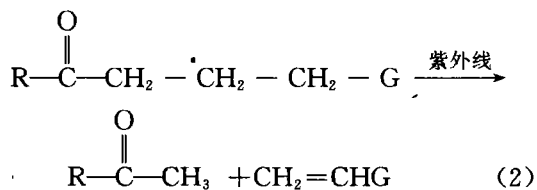
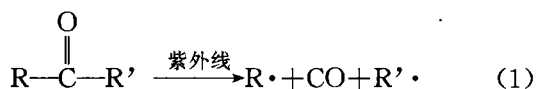
2.2 玻璃钢老化的外因

气候老化是玻璃钢老化的主要外因,其中光氧化的影响是最主要的,另外还有降水量、湿度、气温对老化的影响。应该指出在风沙较大的地区风沙雨雪的机械磨损使表面剥蚀玻璃纤维裸露,象机械老化这类问题我们就不做讨论。

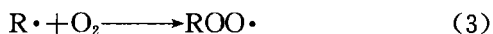
3 玻璃钢老化机理

玻璃钢老化机理是一个很复杂的问题,这里我们只对光—氧老化机理作一个简单分析。

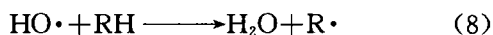
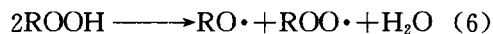
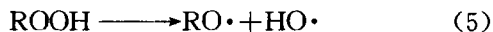
首先是树脂中的基团吸收一定波长的光线引起化学反应,这里最主要的是羰基,我们先看一下羰基的反应⁽¹⁾。



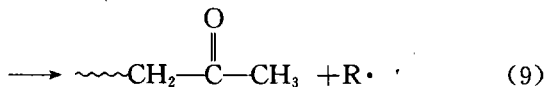
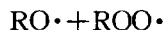
从以上两式中可以看出(1)式是产生游离基,(2)式是链断,其中的羰基和双键仍发生游离基链式反应,(1)式产生的游离基受氧的作用。



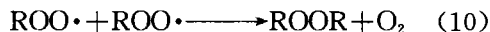
随着(3)和(4)的反应不断进行,其结果一方面是树脂继续氧化,另一方面生成越来越多的氢过氧化物。当氢过氧化物过多时它会分解成新的游离基,并参与链式反应,即歧化反应。



游离基 $\text{RO}\cdot$ 会进一步引发树脂的氧化,经歧化作用发生链断,表述为:



当上述各种反应形成的游离基达到一定浓度时,由于彼此相碰而导致链终止。



因游离基在分子链上所处的位置不同,故最终得到的是既有降解也有交联的稳定产物。

上述反应中应该指出的是(1)、(2)式反应活化能高,是较难进行的一步;(3)、(4)式反应活化能低,是极易反应的一步;(5)、(6)式反应的活化能较高,似乎在反应中有一个停滞,所以树脂的老化速度由(5)、(6)式决定。

除了羰基的老化外还有双键等老化。

4 玻璃钢光—氧老化防护

绝对防止老化是不可能的,但延缓老化过程是能够做到的。从老化机理我们清楚地看到了老化的主要客观条件就是光和氧的存在。它们之中缺少一种都能造成老化的延缓,那么我们很容易想到用隔离大气、蔽光等办法防止老化。其中隔离大气目前是最现实,也最有效,这一类的途径有表面涂层、贴附薄膜,其它一些方法主要是添加光稳定剂及抗氧剂等等。

(1)玻璃钢瓦及平板的表面涂层老化防护

选择光—氧老化性能好的材料做为表面隔离大气与玻璃钢的直接接触是玻璃钢常见的防老化方法,目前最常用的是胶衣树脂,其次是表面涂漆,或表面涂耐老化性能好的环氧树脂。对于玻璃钢瓦国内有的厂家采用胶衣树脂防护;在国际上,美国、法国有时也用此法。但是由于国内胶衣树脂的质量不高,使得瓦的使用寿命不是很长。如果提高胶衣树脂的质量,这是一种很实用的方法,但对于透明材料不适用。

(2)表面贴附层老化防护

目前国际最先进的贴附技术就是贴附单氟乙烯薄膜,另外一种聚酯薄膜是目前最常用的贴附层。由于贴附用薄膜需要进行特殊处理才能粘牢,所以也有一定的难度,目前国内所用的这种薄膜是进口产品,根据强化老化实验,估计透明瓦是8~10年,一般瓦是15~20年,现在我们已有7年使用的历史了。

(3)添加防老剂老化防护

防老剂一类是抗氧化剂,包括游离基抑制终止剂、抗臭氧剂、氢过氧化物分解剂、重金属离子钝化剂;一类是紫外光稳定剂,包括紫

外光吸收剂、紫外光屏蔽剂、紫外猝灭剂。对于玻璃钢大气老化防护来讲,主要应用的是紫外光吸收剂、紫外光屏蔽剂。实际上玻璃钢瓦中的颜料如钛白等都是比较有效的紫外光屏蔽剂。最常用的紫外线吸收剂是UV-9,但由于国内这类稳定剂质量不过关,抗老化剂一般不单一使用。

(4)防老化剂与表面贴附层综合老化防护

把防老化剂与表面贴附层综合使用,即把光稳定剂加入玻璃钢表面再贴附薄膜,这样防护效果更好。

AERIAL AGING AND PROTECTION OF FRP CORRUGATED SHEET AND PATE

Zhang Shaoguo

(Qinhuangdao Yaohua FRP Plant)

Abstract: Based on aerial aging status and polymer aging mechanism of FRP corrugated sheet and plate, The aging protection of FRP is discussed in this paper.

Keywords: FRP aging aging protection

复合材料在海洋油田的应用简况

复合材料可加工成许多海洋油田的制品,如:抽吸杆、钻杆、盘管、流送管、开采立管、钻眼立管、应力接头、弯曲接头和筋束等。抽吸杆和钻杆在美国已商业化,例如:Brunswick Composites公司推出的挠性复合材料钻杆,可盘绕成半径为10m的盘形;Conoco公司计划1995年推出复合材料盘管。法国IFP公司、Aerospatiale公司已研制成复合材料立管(技术上可行,尚未投产)。大直径流送管是盘管的逻辑发展产物。

复合材料在海洋油田应用潜力最大的是高压(大于70kg/cm²)管形阻塞件(分为定长的,6~24m),如开采立管、钻眼立管、阻塞件、截流管路、浇铸件和连续管(盘管、连续管),连续管的直径较小(小于127mm),可盘绕起来,用于海底或高度歪斜的井里。

深水中TLP系统的开采立管,可减小所需的预应力,该管与钻井平台呈刚性连接,去掉了昂贵的张

紧机构。

复合材料海洋油田制品的成型工艺有:缠绕、拉挤、编织、RTM和混杂工艺等。在美国、挪威、法国和英国,复合材料在海洋油田的应用及其研究成果比较显著。

虽然复合材料的弹性模量低,但却具有许多优点,如比强度高耐腐蚀疲劳性能好热膨胀系数为零设计自由等。因而,在某种意义上讲,可与应用于海洋油田的传统材料(钢铁)竞争,甚至取而代之。以立管的成本为例,复合材料立管高于钢立管,但是前者自重(payload)较轻,取消或只采用简单的张紧机构,因而总成本(750美元/m)低于钢立管的总成本。跟钢立管相比,假如复合材料立管的张紧机构成本减少50%,立管自重每减轻1磅节约7美元,那么,90m深井若采用复合材料立管则节约60万美元。

综上所述,复合材料在海洋油田应用的技术难度大,是高新科技,其前景很是可观。

(董永祺)