

NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Durabilité des composites de polyesters renforcés de fibres de verre (PRV) Blaga, A.

For the publisher's version, please access the DOI link below. / Pour consulter la version de l'éditeur, utilisez le lien DOI ci-dessous.

Publisher's version / Version de l'éditeur:

<https://doi.org/10.4224/40001935>

Bulletin technique (Conseil national de recherches du Canada. Division des recherches en bâtiment); no. DBR-BT-451, 1975-12-01

NRC Publications Archive Record / Notice des Archives des publications du CNRC :

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=7c449cab-b60a-4838-9e62-da13e39915df>

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/voir/objet/?id=7c449cab-b60a-4838-9e62-da13e39915df>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at

<https://nrc-publications.canada.ca/eng/copyright>

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site

<https://publications-cnrc.canada.ca/fra/droits>

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Questions? Contact the NRC Publications Archive team at

PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca. If you wish to email the authors directly, please see the first page of the publication for their contact information.

Vous avez des questions? Nous pouvons vous aider. Pour communiquer directement avec un auteur, consultez la première page de la revue dans laquelle son article a été publié afin de trouver ses coordonnées. Si vous n'arrivez pas à les repérer, communiquez avec nous à PublicationsArchive-ArchivesPublications@nrc-cnrc.gc.ca.

Ser
THI
N2142
no. 451



National Research
Council Canada

Conseil national
de recherches Canada

4593

C.1

DURABILITY OF GRP COMPOSITES

ANALYSE

by A. Blaga

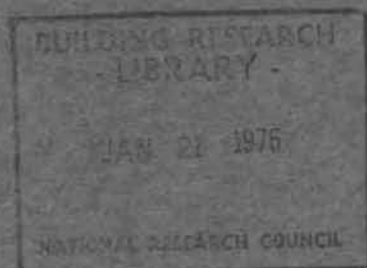
58219

Reprinted with permission from
Reproduit avec la permission de

Bâtiment International/Building Research
& Practice, official journal of CIB

DURABILITÉ DES COMPOSITES DE POLYESTERS RENFORCÉS DE FIBRES DE VERRE (PRV)

par A. Blaga



Price:
25 cents
prix:

OTTAWA

December - 1975 - décembre

15037
NRCC
15037 F



DURABILITY OF GRP COMPOSITES

by A. Blaga

DURABILITE DES COMPOSITES DE
POLYESTERS RENFORCES DE FIBRES
DE VERRE (PRV)

par A. Blaga

Technical Paper No. 451
of the Division of Building Research,
National Research Council of Canada

Bulletin technique n° 451
de la Division des recherches sur le bâtiment,
Conseil national de recherches du Canada

Ottawa
December/décembre 1975

Durability of GRP Composites

by

A. Blaga

When exposed to the outdoor environment without surface protection, glass-fibre reinforced polyester (GRP) composite undergoes surface deterioration which consists of two types of failures-fibre prominence and surface micro-cracking, both of which detract from its appearance. This account of a postulated mechanism of the environmentally induced breakdown, based on artificial weathering, results from work by the Division of Building Research in Ottawa, Canada.

Owing to their rigidity and strength, glass-fibre reinforced polyesters are being used more and more in structural applications, especially as facings in foamcored sandwich wall panels. Glass-reinforced plastic composites based on a general purpose unsaturated polyester matrix are the most common of all plastic composites used in the construction industry. They are versatile and have unique properties that make them attractive for many uses; their physical and mechanical characteristics place them between metals and non-reinforced plastics.

Depending on the formulation and use requirements, they may be fabricated into products (structures or articles) that are light, translucent or opaque, colourless or coloured, flat or shaped sheets. In spite of these advantages, their use to date has been limited, largely due to the inability to automate the fabrication of GRP sheet material. In this respect, a breakthrough has taken place with the development of sheet moulding compounds (SMC's). SMC's consist of a complete blend containing catalysed unsaturated polyester resin, reinforcement (chopped-glass strand), filler, pigments and thickeners, and are in the form of a sheet typically 3.2 mm (1/8 inch) thick by 1.2 m (4 feet) wide. The SMC is supplied in rolls, with the unfinished sheet-like composite packed between films of polyethylene. The fabricator cuts the desired pieces, loads them into the press and moulds them, thus avoiding the time-consuming operations of separate handling of resin and glass and preparing preforms.

GRP composites offer advantages in prefabrication and may lead to a significant change in construction methods. The successful introduction of sandwich panels for assembly in the construction of building in the Canadian North is an example of such a trend. In this type of design, prefabricated sandwich panels with a polyurethane core and GRP facings are mounted on a structural frame; the panels incorporate windows and doors and are designed to provide certain other architectural features.

Whenever GRP composite is used as a construction component exposed to the outdoor environment, the question of its durability arises. Indeed, although considerable progress has been made in the last two decades to improve these composites, commercial products still deteriorate when exposed to the outdoor environment. Their durability has therefore been investigated and the role of weathering factors ascertained. The details of these investigations have been published elsewhere (refs 1 and 2) and only the main points are referred to here.

Results of study

To assess the durability and gain an insight into the environmental breakdown of these composites, commercial, non-gel-coated, translucent sheets containing 25 per cent silane-treated glass-fibre reinforcement (in the form of chopped strand mat) and a general purpose, UV-stabilised, acrylic modified polyester matrix were subjected to outdoor weathering on four Canadian sites (ref 3) and to artificial weathering treatments (refs 1 and 2). A scanning electron microscope (SEM) was very successfully used to assess the

Durabilité des composites de polyesters renforcés de fibres de verre (PRV)

par

A. Blaga

Lorsqu'ils sont exposés aux intempéries sans couche superficielle de protection les composites PRV subissent une détérioration en surface qui se manifeste sous deux formes d'endommagement, le défibrage et la microfissuration superficielle, qui nuisent à l'apparence. La description présentée ici, du mécanisme de détérioration provoquée par les facteurs de l'environnement, résulte d'une étude de vieillissement artificiel effectuée par la Division des recherches sur le bâtiment à Ottawa, Canada.

En raison de leur rigidité et de leur résistance mécanique, les polyesters renforcés (armés) de fibres de verre sont de plus en plus utilisés dans la construction, spécialement comme parements de panneaux sandwichs à noyau de mousse de plastiques. Les composites de plastiques renforcés de fibres de verre ayant une matrice en polyester non saturé standard sont les plus usuels de tous les composites à base de plastique utilisés dans l'industrie de la construction. Ils satisfont à des exigences très diverses et ils présentent des propriétés uniques qui les rendent attrayants pour de nombreuses utilisations; leurs caractéristiques physiques et mécaniques les situent entre les métaux et les plastiques non renforcés. Selon la formulation et les exigences d'utilisation, ils peuvent se présenter sous forme de produits (structures ou éléments) qui sont légers, translucides ou opaques, colorés ou incolores, en plaques planes ou ondulées. Malgré les avantages qu'ils offrent, leur utilisation a été jusqu'à présent limitée, en grande partie à cause des difficultés d'automatiser la fabrication de ces matériaux en plaques. A cet égard, une innovation s'est produite avec le développement des compounds pour moulage des plaques. Il s'agit d'un mélange complet contenant une résine polyester non saturée, un renforcement (fibres de verre coupées), une charge, des pigments et épaississeurs, qui se présente en plaques mesurant généralement 3.2 mm d'épaisseur sur 1.2 m de largeur; ils sont fournis en rouleaux, avec le composite non terminé en forme de feuille placée entre des pellicules de polyéthylène. Le fabricant le coupe aux dimensions désirées, place les morceaux dans une presse et les moule, en évitant les opérations - qui perdent du temps - telles que la manipulation séparée de la résine et du verre et la préparation des moules.

Les composites PRV présentent des avantages dans la préfabrication et peuvent conduire à une transformation importante des procédés de construction. L'introduction, couronnée de succès, des panneaux sandwichs dans la construction de bâtiments dans le Nord du Canada est un exemple d'une telle tendance. Dans ce genre de conception, des panneaux sandwichs préfabriqués avec un noyau de polyuréthane sont montés sur une ossature porteuse. Les panneaux sont munis des fenêtres et des portes, et sont conçus pour présenter certaines autres caractéristiques architecturales.

Partout où les composites de PRV sont utilisés comme éléments de construction exposés à l'action de l'environnement extérieur, la question de leur durabilité se pose. En effet, bien que des progrès considérables aient été faits au cours des deux dernières décennies pour améliorer ces composites, les produits du commerce se détériorent toujours lorsqu'ils sont exposés à l'extérieur. Leur durabilité a été, par conséquent, étudiée et le rôle des facteurs de vieillissement a été déterminé. Les détails de ces recherches ont été publiés ailleurs (réfs 1 et 2) et on n'en indiquera ici que les points saillants.

Résultats de l'étude

Pour apprécier la durabilité et avoir un aperçu dans la détérioration provoquée par l'ambiance, des plaques commerciales sans gel-coat et translucides ont été exposées aux intempéries en quatre endroits du Canada (réf 3), en même temps que d'autres échantillons ont été exposés à des essais de vieillissement artificiel (réfs 1 et 2). Les plaques contenaient 25% de

effect of the weathering treatment on the GRP sheets. The relatively high resolution and depth of focus, as well as the convenience of direct observation of the specimen with little preparation, make this instrument ideal for examining the very rough microtopography of weathered surfaces of GRP. The resulting photomicrographs have a tri-dimensional character.

Observations on outdoor exposure (ref 3) and results of artificial weathering (refs 1 and 2) show that GRP sheets undergo two types of failure: fibre prominence and surface micro-cracking. To illustrate the different stages of the breakdown process, selected SEM photomicrographs are presented in figs 1 to 5. When the feature of breakdown induced in the various aging treatments are similar, the SEM photomicrographs presented are those of aged specimens which illustrate better a particular stage of the breakdown.

The first type of failure involves breakdown in the interface region (figs 2 and 3) and starts long before any deterioration is detected in the matrix not associated with glass. Initially, the resin forms ripples or ridges above the fibres that are close to the surface of the sheet. This is followed by rupture of splitting of the resin at the ridging fibres or at those close to the surface (fig 2). Then the resin phase undergoes severe fragmentation or spalling (fig 3) by a process of brittle fracture, as evidenced by the presence of irregularly shaped boundaries of fracture and of resulting debris.

Fibre 'pop-out'

As erosion of the resin progresses, the strands of fibres eventually become delaminated over most of their length (fig 4) and separate. The delamination becomes extensive with weathering and results in a great number of fibres lying on the surface of the sheet but still retained, at some points, by the matrix (fig 4). This type of failure is commonly called fibre prominence (or 'fibre pop-out'). The onset of breakdown in the interface region (resulting in fibre pop-out) will depend on the composition and fabrication techniques used to make the GRP composite as well as on the environmental (or weathering) conditions.

The composite used in this study showed incipient signs of breakdown on the exposed surface after about two years of weathering. After five years of exposure, the breakdown was considerable, as shown by the extent of fibre prominence (figs 4 and 6). The underside showed considerably less fibre prominence even after eight years of outdoor exposure.

The second type of failure, surface micro-cracking, occurs exclusively on the side exposed to radiation (figs 4 and 5) and only starts after fibre prominence. The start and rate of formation of surface microcracks depend on the composition of the composite, the method used in the fabrication of the sheet and the weathering factors. In this study, the first signs of micro-cracking were detected after about four years of weathering. Surface micro-cracking consists of a network of microscopic cracks which divide the surface into small, fairly regular, mostly four-sided polygonal areas. Initially, the edges of the cracks are sharp, but they form ridges as the cracks become wider, indicating that the matrix continues to shrink. The relatively large initial areas confined by the intersecting cracks become smaller with weathering because the surface splits to form secondary cracks, which is additional evidence of gradual shrinkage of the surface resin.

Five years' weathering

From the photographs in fig 6 one can compare the surface of the control, the upper (exposed) and the underside of GRP sheets weathered outdoors for five years. The extent of deterioration on the underside is considerably less, which indicates that the weathering conditions prevailing there are less severe (refs 1 and 3). Only fibre prominence can be detected by visual examination, the surface cracks being of microscopic dimensions (2.5 to 6.0 μm). Both types of deterioration, fibre prominence and surface micro-cracking, impair the appearance of the GRP sheet. The scattered fibres, the very

renforcement en fibres de verre traitée au silane (sous forme de mat de fibres coupées) et une matrice en polyester standard, stabilisé au rayonnement UV et réticulé avec du styrène additionné de méthacrylate de méthyle. Un microscope électronique à balayage a été utilisé avec succès pour apprécier l'effet de ces traitements sur les plaques de PRV. Le pouvoir séparateur et la profondeur de foyer relativement élevés ainsi que la facilité d'examiner l'échantillon sans grande préparation rendent cet appareil idéal pour l'étude des microtopographies très grossières des surfaces de PRV exposées aux intempéries. Les microphotographies obtenues ont un caractère tridimensionnel. Les observations effectuées sur les échantillons exposés à l'extérieur (réf 3) et les résultats du vieillissement artificiel (réfs 1 et 2) montrent que les plaques de PRV subissent deux types de détérioration: le défibrage et la microfissuration en surface. Pour illustrer les différentes étapes du processus de détérioration, des microphotographies obtenues au microscope électronique ont été choisies et sont présentées dans les figures 1 à 5. Lorsque les caractéristiques de la détérioration produite sont les mêmes à certains stades des différents traitements, les microphotographies présentées correspondent aux échantillons qui montrent mieux un stade particulier de détérioration. Le premier type d'endommagement concerne la détérioration dans la région de l'interface (figs 2 et 3) et commence bien longtemps avant que l'on détecte une détérioration quelconque dans la matrice non associée au verre. Au début, la résine forme des crêtes ou des ondulations au-dessus des fibres superficielles de la plaque. Ce processus est suivi d'une rupture ou fendage de la résine sur les fibres formant des crêtes ou sur celles près de la surface (fig 2). Puis la phase résineuse subit une fragmentation ou un effritement (fig 3) selon un processus de rupture fragile mis en évidence par la présence de lignes de fracture irrégulières et des débris correspondants.

Défibrage

A mesure que l'érosion de la résine progresse, les torons de fibres subissent éventuellement une délamination sur une partie plus ou moins grande de leur longueur (fig 4) et se séparent. La délamination se poursuit avec le vieillissement et il en résulte un grand nombre de fibres saillantes à la surface de la plaque, qui demeurent attachées en quelques points à la matrice (fig 4). Ce type de détérioration est appelé défibrage. Le moment où la détérioration à l'interface commence (produisant le défibrage), dépendra de la composition et de la technique de fabrication des composites de PRV ainsi que des conditions de l'ambiance. Les composites utilisés dans cette étude montraient des signes de début de détérioration de la surface exposée après un vieillissement de deux ans.

Après 5 ans d'exposition, la détérioration était importante, comme le montre l'étendue du défibrage (figs 4 et 6). Le dessous de la plaque présentait bien moins de défibrage même après 8 ans d'exposition.

Le second type de détérioration, microfissuration en surface, se produit seulement sur la face exposée au rayonnement (figs 4 et 5) et ne commence qu'après le défibrage. Le début de la microfissuration en surface et sa vitesse de formation dépendent de la composition du composite, du procédé de fabrication de la plaque et des facteurs de l'ambiance de vieillissement. Dans cette étude, les premiers signes de microfissuration ont été décelés après environ 4 ans de vieillissement naturel. La microfissuration en surface consiste en un réseau de fissures microscopiques qui divisent la surface en très petits polygones, assez réguliers (quadrilatères en général). Les arêtes des fissures sont d'abord vives, mais elles forment des crêtes quand les fissures s'élargissent, ce qui indique que le réseau continue à se rétracter. Les surfaces délimitées par les fissures, relativement grandes au début, deviennent plus petites avec l'exposition parce qu'il y a formation de fissures secondaires, ce qui confirme que la résine de surface subit un retrait graduel.

Cinq ans de vieillissement naturel

Dans les photographies de la figure 6 on peut comparer la surface du témoin, la face supérieure (exposée) et le dessous des plaques de PRV exposées à l'extérieur pendant 5 ans. L'étendue des endommagements du dessous de la plaque est bien moindre, ce qui indique que les conditions de l'ambiance qui y règnent sont bien moins rigoureuses (réfs 1 et 3). L'examen à la vue montre seulement un défibrage car les fissures en surface sont microscopiques.

irregular surface of the fractured resin and the micro-cavities diffuse the light instead of transmitting it, and thus make the initially translucent sheets increasingly more opaque. This and the presence of the scattered fibre on the surface make the GRP unsightly.

Changes in appearance are attributes that are easily perceived visually and are associated by the uninitiated with lack of durability and loss of strength. Consequently, they have a psychological impact that must be recognised. These changes, then, should be assessed and their relationships to changes in engineering properties made clear. Although the appearance of GRP sheets weathered outdoors for five years was considerably impaired, the deterioration in mechanical properties, such as tensile strength was generally moderate; for example, the exposed sheets retained 85 to 92 per cent of their initial (before exposure) tensile strength (ref 4). If the breakdown is in an advanced stage, it can be expected to have a serious effect on the mechanical properties.

Mechanism of breakdown

The two types of breakdown that GRP sheets undergo on outdoor weathering—fibre prominence and surface micro-cracking—have been reproduced by artificial weathering under controlled conditions, and the role of the weathering factors in the breakdown determined. A postulated breakdown mechanism follows.

Fibre prominence

Observations showed that breakdown in the interface region occurs when the GRP sheets were aged in the presence of water and physically-induced stress (thermally and/or by moisture) (ref 1). Radiation is not necessary to produce fibre prominence, but its presence accelerates breakdown. Neither water alone, in the absence of physically-induced stresses, nor thermally-induced stresses, in the absence of water, produce breakdown (fibre prominence) at a significant rate. When water is present (100 per cent RH), however, thermally-induced stresses result in breakdown. Thus water is considered the most detrimental agent with respect to breakdown in the interface region. It plays a dual role as a physical agent contributing to the formation of stresses and as a chemical agent contributing to the deterioration of the resin.

Breakdown associated with the glass-resin interface occurs long before surface micro-cracking in both outdoor and artificial weathering treatments. This is because the glass-resin interface is inherently more susceptible to environmental breakdown than the matrix at some distance from the glass. The main components of the interface, glass and resin, have great dissimilarities in such properties as coefficient of thermal expansion, rate of water absorption and desorption, equilibrium water of absorption, hydrolytic stability and strain response. Consequently, the two components interact differently with environmental factors such as temperature, moisture and radiation. Thus, quite severe stresses are induced in the glass-resin interface region.

Some of the interface stresses are inherent stresses (or residual stresses) produced by the differential contraction (shrinkage) of the resin and glass when the GRP composite is cooled to room temperature (figs 7 and 8a) during fabrication (refs 5 to 8) as a result of different coefficients of thermal expansion (70 to $100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ for resin versus $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ for glass). The magnitude and nature of these residual stresses in conjunction with physically-induced stresses (thermally and/or by moisture) play an important role in the breakdown of the interface region. The physically-induced stresses result from the environmental, cyclic variation of temperature and moisture.

During periods of high humidity and/or rise in temperature, swelling by the absorbed water and/or thermal expansion causes a greater volume increase of the resin than of the glass. Hence, the resin severely restrained by the glass and this causes stresses that oppose the residual stresses of the interface region (figs 7c and 8b).

piques (2.5 à 6.0 μ) et donc ne sont pas visibles. Les deux types de détérioration, défibrage et microfissuration en surface, abîment l'aspect des plaques de PRV. Les fibres éparpillées, la surface très irrégulière de la résine fissurée et les microcavités diffusent la lumière, au lieu de la transmettre, ce qui rend de plus en plus opaques les plaques qui au début étaient translucides. Ceci et la présence à la surface de fibres éparpillées rendent les plaques PRV peu agréables à la vue. Les modifications d'aspect sont des défauts facilement visibles et sont associées par les profanes à l'idée d'un manque de durabilité et d'une perte de résistance mécanique. Par conséquent, ils ont une répercussion psychologique dont on doit tenir compte. Ces modifications peuvent être estimées et leurs relations avec les propriétés mécaniques doivent être précisées. Bien que l'aspect des plaques de PRV exposées à l'extérieur pendant 5 ans ait été considérablement altéré, la détérioration de leurs propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction, était en général modérée; par exemple les plaques exposées conservaient 85 à 92 % de leur résistance à la traction initiale (avant exposition) (réf 4). Si la détérioration est importante, on peut s'attendre à ce qu'elle ait un effet prononcé sur les propriétés mécaniques.

Mécanisme de la détérioration

Les deux types de détérioration que les plaques de PRV ont subis pendant leur exposition aux intempéries - le défibrage et la microfissuration en surface - ont été reproduits par des essais de vieillissement artificiel dans des conditions contrôlées, et le rôle des facteurs de vieillissement dans le processus de détérioration a été déterminé. Il en résulte une hypothèse de mécanisme de la détérioration.

Défibrage

Nos observations ont montré que la détérioration dans la région de l'interface se produit lorsque les plaques sont vieilles en présence d'eau et de contraintes physiques (thermiques et/ou produites par action de l'humidité) (réf 1). L'action du rayonnement n'est pas nécessaire pour qu'il y ait défibrage, mais il accélère ce type de détérioration. Ni l'eau agissant seule, en l'absence de contraintes physiques, ni celles-ci, en l'absence d'eau ne produisent une détérioration (défibrage) dans une mesure notable. En présence d'eau (100 % HR), des contraintes thermiques engendrent une détérioration. Ainsi l'eau est considérée comme l'agent le plus nuisible pour la détérioration dans la région de l'interface. Elle joue un double rôle; comme agent physique, elle contribue à la formation des contraintes et comme agent chimique, l'eau attaque la résine. La détérioration à l'interface verre-résine a lieu longtemps avant la microfissuration en surface aussi bien dans les échantillons exposés au vieillissement naturel que dans ceux soumis au vieillissement artificiel. Il en est ainsi parce que l'interface verre-résine est par nature plus sensible à la détérioration par l'environnement que l'est la matrice à une certaine distance du verre. Les principaux composants de l'interface, le verre et la résine, sont très dissemblables quant à des propriétés telles que le coefficient de dilatation thermique, la vitesse d'absorption et de désorption d'eau, le taux d'absorption d'eau, la stabilité hydrolytique et la résistance à la déformation. Par conséquent, les deux composants réagissent différemment aux facteurs de l'environnement tels que la température, l'humidité et le rayonnement. Des contraintes assez intenses interviennent ainsi dans la région de l'interface verre-résine.

Certaines des contraintes de l'interface sont des contraintes inhérentes aux matériaux (ou internes) produites par des contractions (retraits) différentielles de la résine et du verre lorsque le composite de PRV est refroidi de la température de réticulation à la température ambiante (figs 7 et 8a) au cours de la fabrication (réfs 5 à 8), du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique (70 à $100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour la résine contre $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ pour le verre). La valeur et la nature de ces contraintes internes conjuguées avec des contraintes physiques (thermiques et/ou dues à l'humidité) jouent un rôle important dans la détérioration de la région de l'interface. Les contraintes physiques résultent des variations cycliques de température et d'humidité de l'ambiance. Pendant les périodes de forte humidité ou de température plus élevée, l'augmentation de volume due à l'absorption d'eau et/ou à la dilatation thermique est plus grande pour la

During periods of low humidity and/or low temperature, the differential shrinkage due to water desorption and thermal contraction causes stresses in opposition (figs 7b and 8a) to those produced during periods of high humidity and/or high temperature, i.e. stresses operating in the same direction as the residual stresses. Therefore, during environmental aging, the interface region is subjected to a stress-fatigue resulting from the physically-induced stresses that alternate with every cyclic variation of moisture and temperature. As the matrix becomes increasingly more brittle with environmental aging, it fractures gradually to produce fibre prominence.

In resin-rich systems, e.g. single filaments, the predominant residual stresses are shear (parallel to the fibre) and compressive in the radial direction. Residual stresses in glass-rich systems (multifilament regions) depend strongly on the spacings between filaments (ref 6). Within the core of the multi-filaments, where the distance between filaments is relatively small, the resin shrinks away from the glass when cooling from curing to room temperature. This results in residual, radial stresses that are tensile and of considerable magnitude.

Observations show that breakdown at multi-filaments is more severe (figs 3 and 4) than at superficial single filaments. This agrees with the view that tensile residual stresses contribute to the harmful effect of stress-fatigue and compressive residual stresses exert an influence which diminishes its effect (ref 9).

Surface micro-cracking

In contrast to breakdown in the interface region, which occurs on the exposed and to a lesser extent on the unexposed side of a weathered GRP sheet, surface micro-cracking takes place only on the surface exposed to radiation. It is believed, therefore, that under the influence of ultra-violet radiation the exposed surface resin undergoes gradual cross-linking, resulting in shrinkage that produces permanent tensile stresses.

Additional tensile stresses may result from cross-linking produced by an alternate process where water plays a role (refs 1 and 2), but they are not sufficient to cause cracking in the absence of radiation. Simultaneously, the environment exerts a stress-fatigue caused by the combined effect of physically-induced alternating stresses. But in the surface matrix (at some distance from glass-resin interface regions), the alternating stresses produced by the cyclic variation of temperature and moisture are the result of inhomogeneities and gradients from the surface inwards (ref 2). As the matrix becomes increasingly more brittle, it can no longer undergo deformation induced by stress and, consequently, it fractures to produce surface micro-cracks. The cracks are V-shaped and superficial, indicating that the stresses that produce them have a gradient decreasing from the external surface towards the bulk.

The overall process by which the GRP composite undergoes breakdown under the influence of environmentally induced stress fatigue and concurrent chemical deterioration of the resin matrix may be called environmental stress cracking or stress corrosion cracking. The rate of progressive erosion, however, will depend on the resistance of the material and on the service environment.

Conclusions

Glass-fibre reinforced polyester (general purpose) when exposed to the environment without surface protection (e.g. gel-coat, finish) undergoes surface deterioration which detracts from its appearance and thus may become aesthetically unacceptable after a period of about 10 to 12 years. From the results of this work, remedies can be suggested to reduce breakdown.

Thus, to produce GRP composites with improved resistance to weathering, the properties of the cured resin and reinforcement should be as closely matched as possible.

résine que pour le verre. La résine est gênée dans ses mouvements par le verre et il en résulte des contraintes qui sont opposées aux contraintes internes (figs 7c et 8b). Pendant les périodes de faible humidité et de températures plus basses les différences de retrait dues à la désorption d'eau et à la contraction thermique engendrent des contraintes opposées (figs 7b et 8a) à celles produites pendant les périodes à forte humidité et à températures plus élevées, c'est-à-dire des contraintes ayant la même direction que les contraintes internes. Par conséquent pendant le vieillissement à l'extérieur, la région de l'interface est soumise à une fatigue résultant des contraintes physiques qui changent de sens avec chaque variation cyclique d'humidité et de température. Au fur et à mesure que la matrice devient plus fragile avec le vieillissement, elle subit graduellement des fractures répétées en produisant du défibrage.

Dans les systèmes riches en résine, comme c'est le cas des filaments individuels séparés, les contraintes internes qui prédominent sont celles de cisaillement (parallèles aux fibres) et celles de compression dans une direction radiale. Les contraintes internes dans les systèmes riches en verre (régions à filaments multiples) dépendent fortement de l'espacement des filaments (réf 6). Au centre des filaments multiples, où la distance entre filaments est relativement petite, la résine s'écarte du verre par retrait lors du refroidissement de la température de réticulation à celle de l'ambiance. Il en résulte des contraintes internes radiales qui sont en traction et élevées. Les observations faites montrent que la détérioration dans les régions à filaments multiples est plus prononcée (figs 3 et 4) que dans celles des filaments individuels près de la surface. Ceci concorde avec l'opinion que les contraintes internes de traction contribuent aux effets nuisibles de fatigue et que les contraintes internes de compression exercent une influence qui diminue les effets de fatigue (réf 9).

Microfissuration en surface

Contrairement à la détérioration dans la région de l'interface, qui intervient sur la face exposée et à un moindre degré sur le dessous d'une plaque de PRV vieillie à l'extérieur, la microfissuration n'apparaît que sur la surface soumise directement au rayonnement. On croit, par conséquent, que la résine de la face exposée subit, sous l'action des rayons ultraviolets, une réticulation graduelle accompagnée d'un retrait qui produit des contraintes de traction permanentes.

Des contraintes additionnelles de traction peuvent résulter d'une réticulation produite par un processus alternatif où l'eau joue un rôle (réf 1 et 2), mais elles ne suffisent pas pour provoquer une fissuration en l'absence de rayonnement. Simultanément, l'ambiance exerce une fatigue due à l'effet total des contraintes alternantes produites par des facteurs physiques. Mais dans la matrice de surface (à une certaine distance des régions de l'interface verre-résine) les contraintes alternantes engendrées par la variation cyclique de la température et de l'humidité résultent des hétérogénéités et des gradients entre la surface et l'intérieur (réf 2). Lorsque la matrice devient de plus en plus fragile, elle ne peut plus subir réversiblement la déformation due aux contraintes et par conséquent, elle se fracture pour donner des microfissures de surface.

Les fissures ont une section en V et sont superficielles, ce qui indique que les contraintes qui les produisent diminuent de la surface vers l'intérieur. Le processus d'ensemble selon lequel les composés de PRV se détériorent sous l'influence de la fatigue de contrainte due à l'environnement et de la dégradation chimique simultanée de la matrice peut être qualifié de fissuration par contrainte due à l'environnement ou fissuration par corrosion sous contrainte.

La vitesse de l'érosion progressive dépendra de la résistance du matériau et de l'ambiance de service.

Conclusions

Le polyester (standard) armé de fibres de verre exposé à l'action de l'atmosphère extérieure sans protection de surface (telle que gel-coat, fini) subit une détérioration de

For example, the resin used should be of low shrinkage or cured at temperatures, as low as possible, thereby reducing residual stresses. The use of fibre reinforcement (inorganic glass or synthetic polymer) with appropriate thermal properties—particularly a coefficient of thermal expansion higher than that of E-glass fibre (generally used at present)—will also be beneficial; it would not only reduce residual stresses, but would also diminish the effect of the stress-fatigue.

Since most of the deterioration in the interface region is confined to the superficial layers of the sheet, an alternative approach would be to use techniques to keep the reinforcing fibres away from the surface region. This can be achieved by using a gel-coat, laminating a weather-resistant plastic film, e.g. polyvinyl fluoride, or applying a finish on the surface of the sheet. Added improvement would be obtained by using resin that is not only resistant to hydrolysis (chemical attack by water), but one that is also as impermeable as possible to water. The use of resin with the maximum hydrolytic stability and, more particularly, with good resistance to ultra-violet radiation would also considerably reduce surface micro-cracking.

References

- 1 A. Blaga and R.S. Yamasaki. *Mechanism of breakdown in the interface region of glass-reinforced polyester by artificial weathering*. J. Mat. Sci., Vol. 8, No. 5, May 1973, p. 654-666.
- 2 A. Blaga and R.S. Yamasaki. *Mechanism of surface microcracking of matrix in glass-reinforced polyester by artificial weathering*. J. Mat. Sci., Vol. 8, No. 9, September 1973, p. 1331-1339.
- 3 A. Blaga. *Weathering study of glass-fibre reinforced polyester sheets by scanning electron microscopy*. Polymer Eng. Sci., Vol. 12, No. 1, January 1972, p. 53-58.
- 4 Unpublished results.
- 5 F.J. McGarry. *Resin cracking in composites*. The Chemical Engineer, No. 182, October 1964, p. 236-242.
- 6 W.H. Haslet and F.J. McGarry. *Shrinkage stresses in glass filament-resin systems*. Modern Plastics, Vol. 40, No. 4, December 1962, 135-143, 191-192.
- 7 J.O. Outwater and D.C. West. *Stress distribution in the resin of reinforced plastics*. Modern plastics, Vol. 39, No. 1, September 1961, p. 154-157, 250-252.
- 8 G.H. Dewey and J.O. Outwater. *Pressure on objects embedded in rigid crosslinked polymers*. Modern Plastics, Vol. 37, No. 6, February 1960, p. 142, 145, 205.
- 9 E.S. Rowland. *Effect of residual stress on fatigue*. Proc. 10th Sagamore Army Mat. Res. Cong., 1963, ed. J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss (Syracuse University Press, New York, 1964), p. 229.

surface qui en enlaidit l'aspect, et peut devenir ainsi inacceptable du point de vue esthétique après une période de 10 à 12 ans. Les résultats de ce travail permettent de proposer des remèdes pour réduire les endommagements.

Ainsi, pour produire des composites de PRV ayant une résistance améliorée au vieillissement, il faut assortir aussi bien que possible les propriétés de la résine à celles du renforcement. Par exemple, le retrait de la résine doit être faible et la réticulation doit être effectuée à une température aussi peu élevée que possible, ce qui réduira les contraintes internes. L'utilisation d'un renforcement fibreux (verre minéral ou polymère synthétique) avec des propriétés thermiques appropriées, en particulier avec un coefficient de dilatation thermique plus grand que celui de la fibre de verre E (généralement utilisée à l'heure actuelle) sera aussi avantageuse; cela non seulement réduira les contraintes internes, mais diminuera aussi l'effet de la fatigue.

Puisque la plus grande partie de la détérioration dans la région de l'interface est limitée aux couches superficielles de la plaque, un autre moyen sera d'utiliser des techniques qui maintiennent les fibres de renforcement éloignées de la surface. Ce résultat peut être obtenu en utilisant un gel-coat, en laminant une pellicule de matière plastique résistante aux intempéries, par exemple du poly(fluorure de vinyle) ou en appliquant une couche de finition superficielle sur la plaque. Une amélioration supplémentaire peut être obtenue en utilisant une résine qui résiste non seulement à l'hydrolyse (attaque chimique par l'eau) mais qui est aussi imperméable que possible à l'eau. L'utilisation d'une résine ayant une stabilité maximale vis-à-vis de l'hydrolyse et, plus particulièrement, avec une bonne résistance aux rayons ultraviolets, réduira aussi de beaucoup la microfissuration.

Bibliographie

- 1 A. Blaga and R.S. Yamasaki. *Mechanism of breakdown in the interface region of glass-reinforced polyester by artificial weathering*. J. Mat. Sci., Vol. 8, No. 5, May 1973 p. 654-666.
- 2 A. Blaga and R.S. Yamasaki. *Mechanism of surface microcracking of matrix in glass-reinforced polyester by artificial weathering*. J. Mat. Sci., Vol. 8, No. 9, September 1973, p. 1331-1339.
- 3 A. Blaga. *Weathering study of glass-fibre reinforced polyester sheets by scanning electron microscopy*. Polymer Eng. Sci., Vol. 12, No. 1, January 1972, p. 53-58.
- 4 Unpublished results.
- 5 F.J. McGarry. *Resin cracking in composites*. The Chemical Engineer, No. 182, October 1964, p. 236-242.
- 6 W.H. Haslet and F.J. McGarry. *Shrinkage stresses in glass filament-resin systems*. Modern Plastics, Vol. 40, No. 4, December 1962, 135-143, 191-192.
- 7 J.O. Outwater and D.C. West. *Stress distribution in the resin of reinforced plastics*. Modern Plastics, Vol. 39, No. 1, September 1961, p. 154-157, 250-252.
- 8 G.H. Dewey and J.O. Outwater. *Pressure on objects embedded in rigid crosslinked polymers*. Modern Plastics, Vol. 37, No. 6, February 1960, p. 142, 145, 205.
- 9 E.S. Rowland. *Effect of residual stress on fatigue*. Proc. 10th Sagamore Army Mat. Res. Cong., 1963, ed. J.J. Burke, N.L. Reed and V. Weiss (Syracuse University Press, New York, 1964), p. 229.

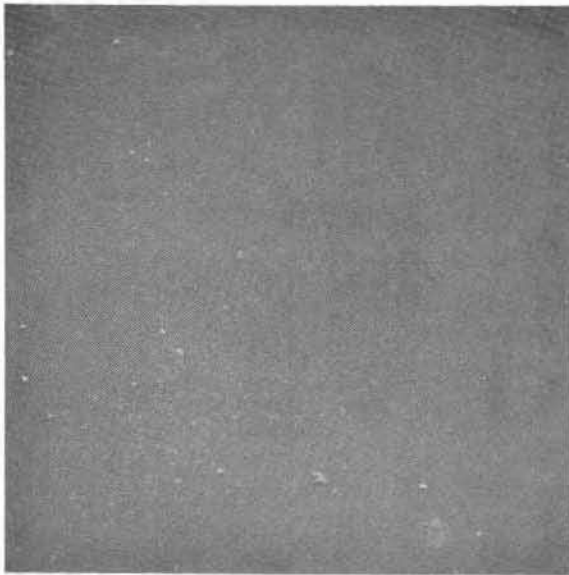


Figure 1

GRP sheet control. 750x

Plaque témoin de PRV. 750x

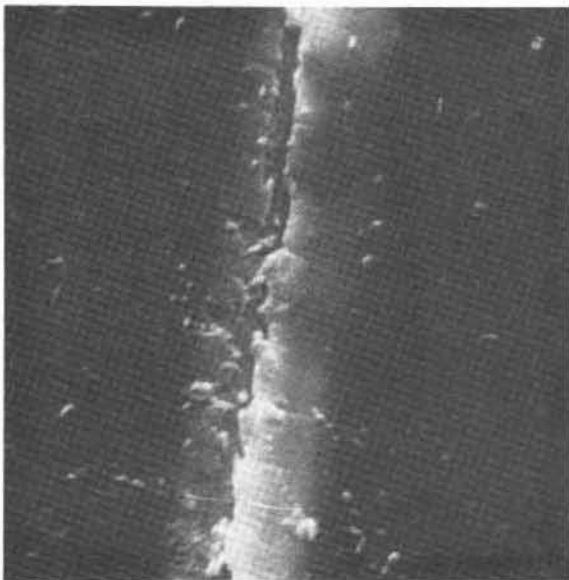


Figure 2

Micrograph by scanning electron microscope of GRP subjected to temperature-humidity cycles. 1400x

Microphotographie par microscope électronique à balayage de PRV soumis à des cycles température-humidité. 1400x

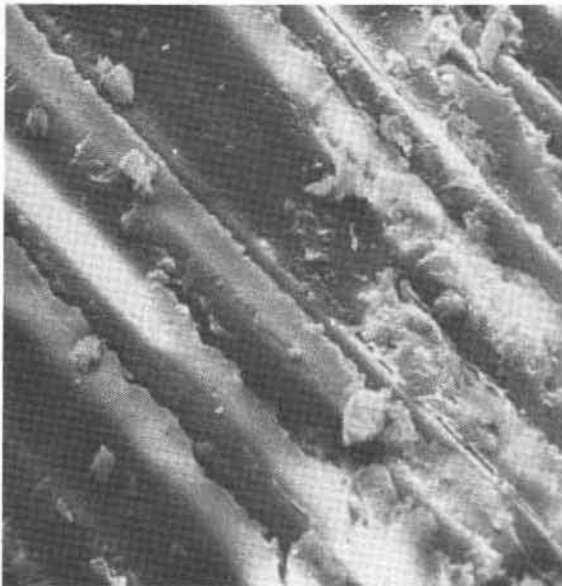


Figure 3

Micrograph of GRP subjected to 40 temperature-humidity cycles. 800x

Microphotographie de PRV soumis à 40 cycles température-humidité. 800x

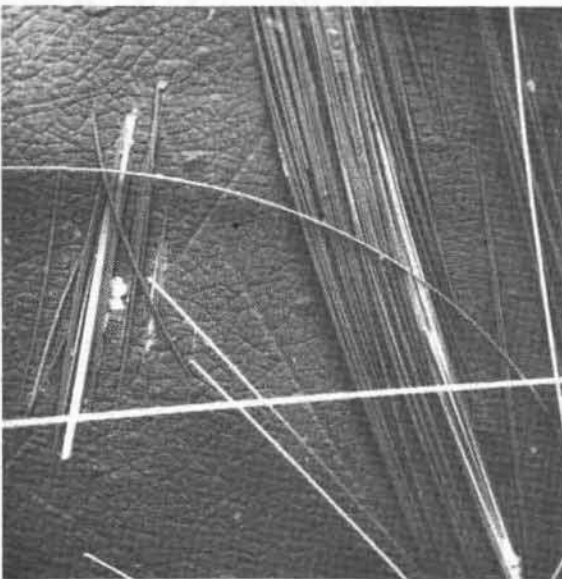


Figure 4

Micrograph of GRP weathered outdoors at Saskatoon for approximately 5 years. 34x

Microphotographie de PRV exposé pendant environ 5 ans à Saskatoon. 34x

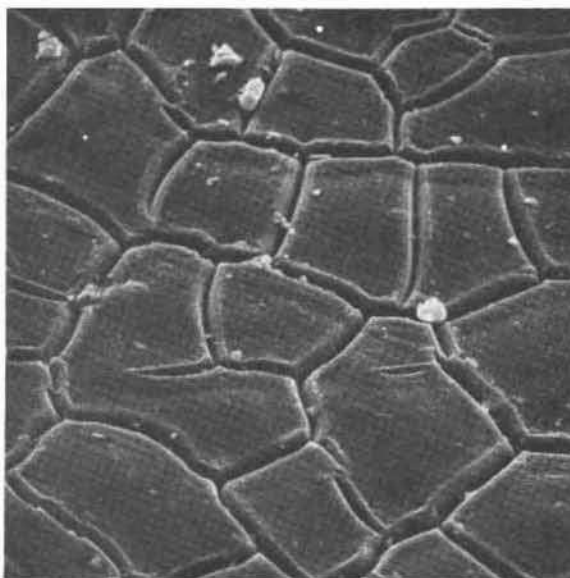


Figure 5

Micrograph of specimen weathered outdoors
at Ottawa for 8 years. 330x

Microphotographie de PRV exposé à
l'extérieur pendant 8 ans à Ottawa. 330x

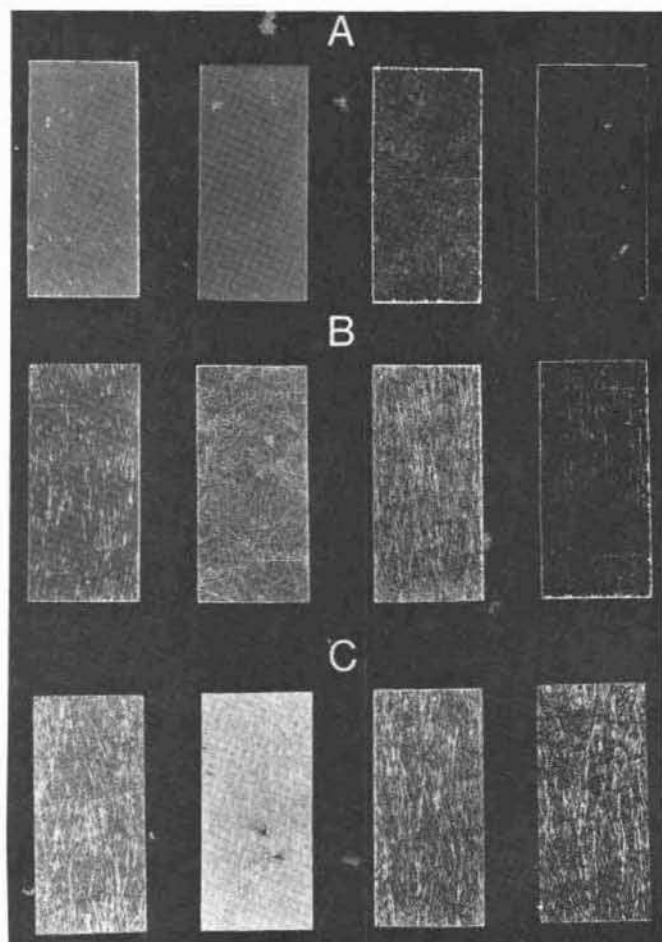


Figure 6

Different coloured flat sheets (aqua marine, yellow, colourless, green) weathered for 5 years. A - Control B - Underside C - Upper side (Original size of sheets 21.5 x 9.5 cm.)

Diverses plaques planes colorées de PRV (marine, jaune, incolore, vert) exposées à l'extérieur pendant 5 ans. A - Témoin B - Le dessous de plaque C - La face exposée (Dimensions des plaques 21.5 x 9.5 cm.)

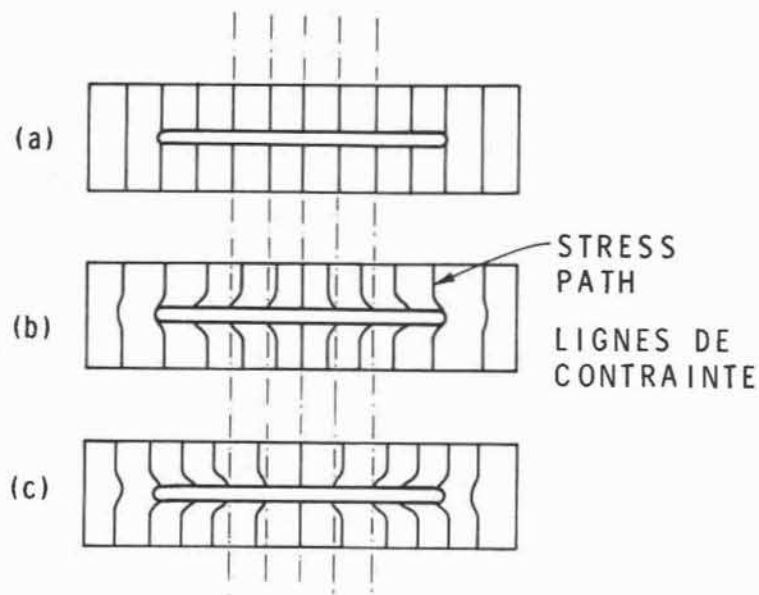


Figure 7

Schematic drawing of deformational stresses in a resin rich region (single filament) a) At curing temperature b) After cooling to ambient temperature c) And at high humidity and/or increased temperature

Représentation schématique des contraintes de déformation dans une région riche en résine (filament individuel) a) A la température de réticulation b) Après refroidissement à la température ambiante c) Et à humidité et température plus élevées

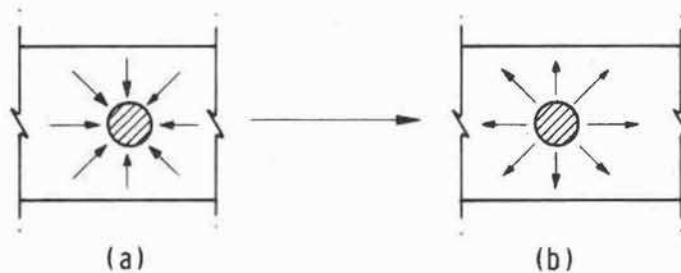


Figure 8

Radial stresses in a resin rich region. (Cross section perpendicular to the glass filament) a) With radial compressive stresses at ambient temperature b) And radial tensile stresses at high humidity and/or increased temperature

Contraintes radiales dans une région riche en résine. (Section transversale perpendiculaire aux filaments de verre) a) Contraintes radiales de compression à la température ambiante b) Contraintes radiales de traction à humidité et/ou températures élevées