复合材料学报 第31卷 第5期 10月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1173-06

载荷与氯离子耦合作用下玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料吸湿性能

王 俊*[1]，刘伟庆[1]，赵慧敏[2]，方 圆[1]
（1.南京工业大学 土木学院，南京 211816；2.林同棪国际工程咨询(中国)有限公司上海分公司，上海 200433）

摘 要： 通过重物加载，并在氯离子环境中浸泡不同试验周期后，测试玻璃纤维增强不饱和聚酯(GFRP)复合材料的吸湿率，研究GFRP在不同应力水平下的吸湿规律。结果表明：浸泡初期GFRP的吸湿率随时间增长较快，随后吸湿率增长逐渐变慢，当浸泡达到180 d后，吸湿率下降；GFRP的吸湿率随载荷的增加而下降，受到不同载荷大小的试件其吸湿率随时间变化规律相似；GFRP在氯离子环境中的吸湿行为呈现non-Fickian特征。基于Langmuir模型并考虑由于材料水解而发生材料“失重”的吸湿特性，提出了可描述复合材料吸湿曲线上升和下降趋势的吸湿模型，该模型可以较好地预测GFRP的吸湿量。

关键词： GFRP；应力；氯离子；吸湿；Langmuir模型
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Absorption behavior of glass fiber reinforced unsaturated polyester composites subjected to chloride ion environment and sustained load

WANG Jun*[1], LIU Weiqing[1], ZHAO Huimin[2], FANG Yuan[1]
(1. College of Civil Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China;
2. T. Y. Lin International Engineering Consulting (China) Co., Ltd., Shanghai Branch, Shanghai 200433, China)

Abstract: Loaded by weights, glass fiber reinforced unsaturated polyester (GFRP) composites were immersed in chloride ion environment at regular intervals, the moisture absorption rate of GFRP was tested to study the moisture absorption law under different stress levels. The results show that the moisture absorption rate of GFRP increases quickly with time in the initial immersion stage, then the moisture absorption rate becomes slow. Moreover, the increasing of the immersion time beyond 180 d causes a gradual decrease of the moisture absorption rate. With the increase of the load, the moisture absorption rate of GFRP decreases. And the change law of moisture absorption rate with varying time is the same for GFRP specimens under different load levels. The moisture absorption behavior of GFRP immersed in chloride ion environment has been demonstrated to show non-Fickian feature. Based on Langmuir model and taking moisture absorption feature of materials mass loss due to materials hydrolysis into accounts, a moisture absorption model was proposed to describe the increase and down trend of mositure absorption curve of composites, which can predict the moisture absorption amounts of GFRP well.

Keywords: GFRP; stress; chloride ion; moisture absorption; Langmuir model

纤维增强树脂基复合材料自从20世纪40年代问世以来，在航空、航天、船舶、汽车和机械等领域得到了广泛的应用。近年来，复合材料以其高强、轻质和耐腐蚀等优点，开始在土木与建筑工程结构

收稿日期： 2013-08-26；**录用日期：** 2014-01-06；**网络出版时间：** 2014-01-08 14:22
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140108.1422.011.html
基金项目： 国家自然科学基金(51308288，51238003)；江苏省高校自然科学研究项目(11KJB560002)
通讯作者： 王 俊，副教授，硕士生导师，研究方向为新型复合材料结构。 E-mail：wangjun3312@njtech.edu.cn

引用格式： *王 俊，刘伟庆，赵慧敏，等. 载荷与氯离子耦合作用下玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料吸湿性能[J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1173-1178. Wang Jun, Liu Weiqing, Zhao Huimin, et al. Absorption behavior of glass fiber reinforced unsaturated polyester composites subjected to chloride ion environment and sustained load [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1173-1178.*

中得到应用，并受到工程界的广泛关注。考虑到材料的性价比与结构工程材料用量巨大等特点，土木工程界多应用低成本和国产化程度高的纤维增强树脂基复合材料，通过材料-结构的合理设计来提高复合材料结构的性能。与传统土木工程用材料如钢和混凝土具有经济可比性的玻璃纤维增强不饱和聚酯基(GFRP)复合材料在国外已用于桥梁工程、道路工程、航道改造与提升等领域的新建结构以及混凝土梁柱的加固[1-2]。在国内也成功应用于润扬大桥、乌龙江大桥和黄冈长江大桥等特大桥的防船撞系统以及上海洋山港码头人行桁架桥等。

考虑到工程结构多处于环境腐蚀(海水、湿热、酸和碱等)和载荷的综合作用下，大部分环境腐蚀过程都和材料的吸湿有关[3-4]，而载荷的存在往往会加剧材料的腐蚀和劣化。因此开展载荷与腐蚀环境耦合作用下复合材料的吸湿性能研究，了解其吸湿规律，是复合材料结构耐久性设计的关键。

文献[5-7]研究了复合材料吸湿性能对其力学性能的影响。Garcia 等[8]的研究表明，吸湿会引起树脂开裂、纤维/树脂界面剥离以及玻璃纤维的腐蚀，从而导致复合材料力学性能退化。Jiang 等[9]开展了拉挤成型复合材料桥面板在不同温度和湿度环境中吸湿性能的试验研究，结果表明：复合材料在水中全浸泡与在相对湿度为 96%的环境下相比产生了更大的聚合物松弛，老化温度越高，失重越明显。对于无明显损伤的复合材料，最常用的是吸湿模型 Fickian 模型[10]和 Langmuir 模型[11]。对于易开裂的复合材料，Weisman[12]、Lundgren 和 Gudmundson[13]也提出了相应的吸湿模型。考虑载荷与环境的耦合作用，Buck 等[14]研究了含有初始边缘缺陷的 GFRP 片材在 30%载荷作用下的吸湿性能及裂缝微观发展规律。Magid 等[15]研究了复合材料在载荷和温、湿耦合作用下 GFRP 力学性能的退化规律。王春齐等[16]研究了受到不同压力的复合材料层合板的吸湿性能，并利用 Langmuir 模型预测了深海环境中层合板的吸湿行为。

本文对土木工程中广泛应用的 GFRP 复合材料在海洋腐蚀环境中的吸湿规律和外加载荷的影响进行探索性研究，通过对时间、应力水平和吸水性等因素的分析，揭示氯离子环境和载荷耦合作用对复合材料吸湿规律的影响，为复合材料结构设计提供参考，以促进复合材料结构在海洋工程建设中的大范围应用。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

采用的原材料玻璃纤维布为南京玻璃纤维研究设计院供应的(0°/90°)E 玻纤平纹布，平均厚度为 0.5 mm，面密度为 500 g/m^2；不饱和间苯树脂(Synolite 0593-Ⅰ-3)由金陵帝斯曼公司供应。

1.2　试件设计

参照 GB/T 1447－2005[17]选取试件尺寸，采用Ⅰ型试件，为了防止试件端部因局部受力而引起提前破坏，在试件的两端粘贴铝片增强片，试件长度 L 为 250 mm，夹具间距 L_2 为 115 mm，中间平行段长度 L_1 为 55 mm，测试段长度 L_0 为 50 mm，宽度 b_1 为 20 mm，测试段宽度 b 为 10 mm，片材厚度 d 为 2 mm，铝片增强片厚度为 5 mm，其长度和宽度分别为 50 mm 和 20 mm，d_1 为 12 mm。GFRP 试件如图 1 所示。

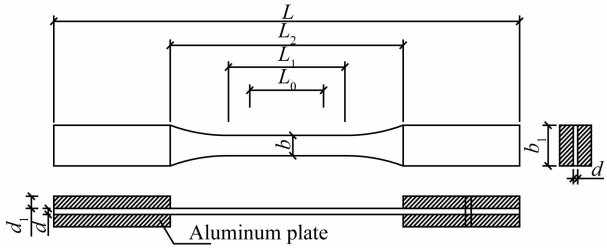


图 1　玻璃纤维增强不饱和聚酯(GFRP)复合材料试件

Fig. 1　Glass fiber reinforced unsaturated polyester (GFRP) composite specimen

1.3　GFRP 试件的制备

采用真空导入工艺制备一块 1 m×2 m，厚度为 2 mm 的 GFRP 平板，然后切割成如图 1 所示试样。放入盐水箱之前，所有试样外表面均涂上一层树脂。试样中纤维体积含量约为 60%，在室温中固化 2 周时间。

1.4　试验装置

在 10～30 ℃温度条件下分别将试件浸泡在 3.4wt%～3.5wt%的氯离子环境中。根据 GB 50608－2010[18]，在长期载荷作用下，GFRP 构件中的等效应力与其材料强度标准值之比不应超过 0.3，故本文选取的应力大小约为极限抗拉强度的 0%、10%和 20%，对应的 GFRP 试件编号分别为 S_0、S_1 和 S_2；加载方式选用重物加载，以保证应力不随时间的增加而变化；试验时间分别为 0、15、30、90、180、270 和 360 d。持续加载装置和盐水箱如图 2 所示。

图 2　持续加载装置和盐水箱

Fig. 2　Constant load fixture and saltwater bath

1.5　吸湿量的测定

室温环境下，用精确到 0.01 g 的电子秤称得试验前各试样的初始质量 w^0 。根据试验要求浸泡不同时间后，取出试件，清水冲洗试件表面，将氯化钠溶液清洗掉，然后用滤纸擦拭表面，记录质量 w^t ，w^t 为浸泡 t 天后试样的质量，t 时刻复合材料的吸湿率计算公式为

$$M_t = 100\% \times \left(\frac{w^t - w^0}{w^0}\right) \tag{1}$$

2　结果与讨论

在不同试验条件下，吸湿率是表征材料吸湿性能的主要指标，是指材料在湿态环境下，吸湿过程中质量变动和材料初始质量的差值。因此质量的变化不一定等于吸湿量，故该吸水率常被称为表观吸湿率。盐水浸泡 GFRP 在不同载荷水平下的时间-吸湿率曲线如图 3 所示。

由图 3 可知，在不同载荷水平作用下，GFRP 的吸湿率均呈现出先上升后下降的趋势。吸湿率上升趋势主要是吸收盐水所致，水分可能使受张拉力的不饱和间苯树脂塑化，并使微裂纹尖端钝化，因此在载荷的持续作用下，GFRP 的饱和吸湿量低于无载荷作用的试件。吸湿率下降则是由于材料发生

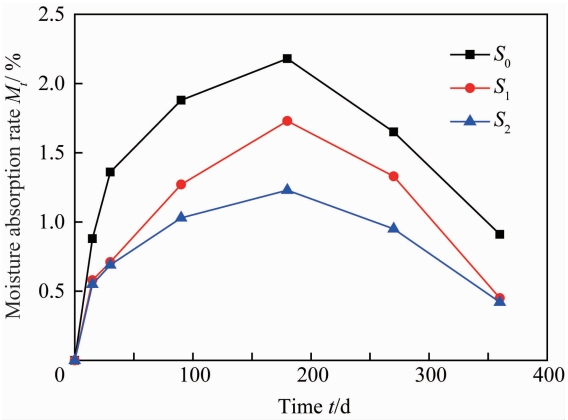
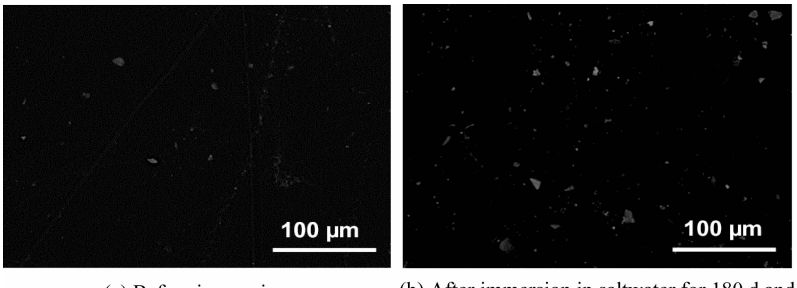


图 3　盐水浸泡 GFRP 在不同载荷水平下的时间-吸湿率曲线

Fig. 3　Time - moisture absorption rate curves of GFRP immersed in saltwater under different load levels

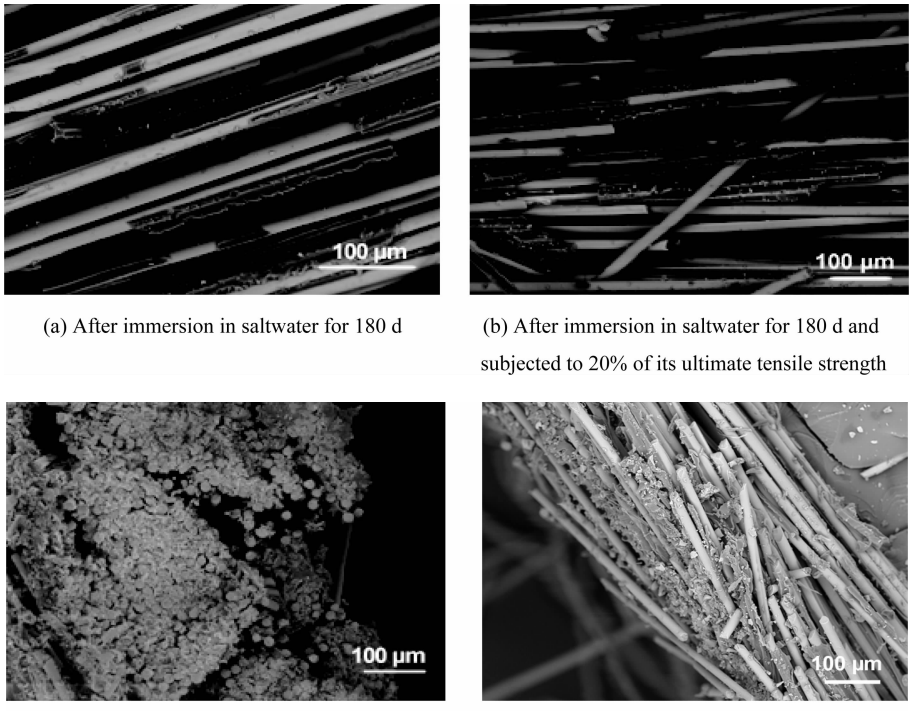
了物理或化学破坏。复合材料的物理损伤通常包括环境引起的膨胀或基体化学分解导致的聚合物基体开裂和纤维/基体界面剥离。图 4 为盐水浸泡 GFRP 试件的表面 SEM 照片。可见，聚合物树脂间的空洞数量随浸泡时间增加而不断增加。空洞和多孔性不仅使吸湿量不断增加，而且也产生了应力集中而导致试件破坏。盐水浸泡不同时间和不同载荷水平下 GFRP 试件拉伸破坏断面的 SEM 照片如图 5 所示。对于浸泡在盐水中 180 d 和 360 d 的试件，纤维/树脂界面剥离是主要损伤形式；对于浸泡在盐水中 180 d 且承受的载荷为极限抗拉强度的 20%的试件，纵向纤维横向断裂以及纤维/基体界面剥离是主要损伤形式；对于浸泡在盐水中 360 d 且承受的载荷为极限抗拉强度的 20%的试件，破坏面发生了大面积的分层和剥离。由试验结果可知，不仅盐水浸泡削弱了复合材料的性能，载荷的持续作用还加剧了盐水对纤维、树脂以及纤维/树脂界面的侵蚀，导致浸泡时间越长，有载荷作用的试件



(a) Before immersion　　(b) After immersion in saltwater for 180 d and subjected to 20% of its ultimate tensile strength

图 4　盐水浸泡 GFRP 试件的表面 SEM 照片

Fig. 4　SEM images on surfaces of GFRP specimens immersed in saltwater



(a) After immersion in saltwater for 180 d

(b) After immersion in saltwater for 180 d and subjected to 20% of its ultimate tensile strength

(c) After immersion in saltwater for 360 d

(d) After immersion in saltwater for 360 d and subjected to 20% of its ultimate tensile strength

图 5　盐水浸泡不同时间和不同载荷水平下 GFRP 试件拉伸破坏断面 SEM 照片

Fig. 5　Cross-sectional SEM images of tensile fracture GFRP specimens immersed in saltwater for different time under different load levels

吸湿率下降幅度远超过无载荷作用的试件。

化学破坏主要是由于玻璃纤维会和水发生化学反应，通常会导致碱离子溢出，同时不饱和间苯树脂浸泡在盐水中，其中的酯基团会发生水解反应。载荷的持续作用加剧了纤维与树脂的水解。试验过程中对盐水箱进行观测，发现有载荷作用的 GFRP 试件在浸泡到一定时间后有白色絮状物悬浮在水面上，而无载荷作用的 GFRP 试件无明显白色絮状物产生。有载荷作用 GFRP 片材表面较无载荷作用片材厚度变化相对较大；无论是否有载荷作用，片材颜色随浸泡时间的增加均有发白现象。此外，还有一些其他不可避免的化学过程会使得浸泡时间超过 180 d 后的 GFRP 试件的吸水曲线下降。

3　GFRP 吸湿模型

根据 Fickian 第二法则，吸湿特性可根据如下微分方程建模：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2}$$

式中：C 为距离吸湿表面 x 处的水份含量；t 为浸泡时间；D 为扩散系数。方程的近似解为

$$\frac{w^t}{w^\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}} \tag{3}$$

式中：w^∞ 为试样的饱和质量；h 为试件厚度。

将 GFRP 试件的吸湿数据按式(3)计算相对吸湿量，并以相对吸湿量为纵坐标，浸泡时间的平方根为横坐标作图，如图 6 所示。在曲线上升阶段，GFRP 在盐水浸泡中呈现出 non-Fickian 特性。材料典型的Fickian扩散往往发生在较低温度下的

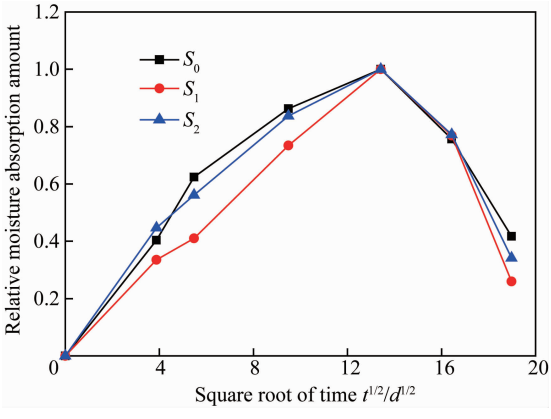


图 6　GFRP 相对吸湿量与浸泡时间平方根的关系

Fig. 6　Relationship between relative moisture absorption amounts of GFRP and square root of time

潮湿空气中，高温或浸泡在水中会使聚合物松弛，从而发生偏离 Fickian 扩散的吸湿特性[7]。

对于吸湿曲线具有先上升后下降趋势的复合材料，Berens 和 Hopfenberg[19] 建议将 Fickian 扩散和聚合物松弛分别进行线性叠加来建立吸湿模型。考虑到 GFRP 在盐水浸泡中呈现的 non-Fickian 特性，浸泡时间为 t 的总吸湿率 M_t 可表示为

$$M_t = M_{t,\mathrm{NF}} + M_{t,\mathrm{R}} \tag{4}$$

式中：$M_{t,\mathrm{NF}}$ 和 $M_{t,\mathrm{R}}$ 分别为 non-Fickian 扩散和聚合物松弛在 t 时刻对吸湿率的贡献。

Cater 和 Kibler[11] 提出的 Langmuir 模型常用来描述复合材料的 non-Fickian 吸湿特性。该模型假设在单位体积内、在聚合物材料的给定位置、在给定时间内有 n 个自由水分子以扩散系数 D_{r} 进行扩散，并以 γ_n 的速率变为结合水；同时，在同一位置，在单位体积内有 N 个结合水以 β_{N} 的速率转变为自由水；最后，自由水和结合水都达到平衡时的水分子数分别为 n_∞ 和 N_∞。该模型的近似表达式为

$$M_{t,\mathrm{NF}} = M_\infty\left[\frac{\beta}{\gamma+\beta}\mathrm{e}^{-\gamma t}\left(1-\frac{8}{\pi^2}\sum_{l=1}^{\infty(\mathrm{odd})}\frac{\mathrm{e}^{-\kappa l^2 t}}{l^2}\right)+\frac{\beta}{\gamma+\beta}(\mathrm{e}^{-\beta t}-\mathrm{e}^{-\gamma t})+(1-\mathrm{e}^{-\beta t})\right] \tag{5}$$

式中：M_∞ 为试样的饱和吸湿率；κ 和 l 为通过拟合而确定的参数。定义 δ 为试件厚度的 1/2，其中：

$$\begin{cases}\kappa = \pi^2 D_{\mathrm{r}}/(2\delta)^2\\ 2\gamma, 2\beta \ll \kappa\end{cases} \tag{6}$$

当吸湿时间足够小，式(5)可近似为

$$M_{t,\mathrm{NF}} = \frac{4}{\pi^{3/2}}\left(\frac{\beta}{\gamma+\beta}M_\infty\right)\sqrt{\kappa t} \tag{7}$$

其中：

$$\begin{cases}2\gamma, 2\beta \ll \kappa\\ t \leqslant 0.7/\kappa\end{cases} \tag{8}$$

当吸湿时间足够长，式(5)可近似为

$$M_{t,\mathrm{NF}} = M_\infty\left(1-\frac{\gamma}{\gamma+\beta}\mathrm{e}^{-\beta t}\right) \tag{9}$$

其中：

$$\begin{cases}2\gamma, 2\beta \ll \kappa\\ t \geqslant 0.7/\kappa\end{cases} \tag{10}$$

为了定量描述由于材料水解而发生“失重”的吸湿特性，假设吸湿率对时间的一阶导数与松弛阶段的最大吸湿率 $M_{\infty,\mathrm{R}}$ 和吸湿率 $M_{t,\mathrm{R}}$ 之差成正比[20]：

$$\frac{\mathrm{d}M_{t,\mathrm{R}}}{\mathrm{d}t} = \kappa_1(M_{\infty,\mathrm{R}} - M_{t,\mathrm{R}}) \tag{11}$$

式中：κ_1 为松弛率常数。

对式(11)积分可得：

$$M_{t,\mathrm{R}} = M_{\infty,\mathrm{R}} + A\mathrm{e}^{-\kappa_1 t} \tag{12}$$

式中：A 为积分常数。

综合考虑 GFRP 吸湿的 non-Fickian 特性和材料“失重”现象，将式(12)添加到式(7)或式(9)。由于本次试验时间长达一年，因此本文用式(13)来模拟 GFRP 的吸湿特性：

$$M_t = M_\infty\left(1-\frac{\gamma}{\gamma+\beta}\mathrm{e}^{-\beta t}\right) + M_{\infty,\mathrm{R}} + A\mathrm{e}^{-\kappa_1 t} \tag{13}$$

对 GFRP 试件在载荷为极限强度的 0%、10% 和 20% 条件下的吸湿量与浸泡时间的关系曲线按式(13)进行拟合，结果如图 7 所示。

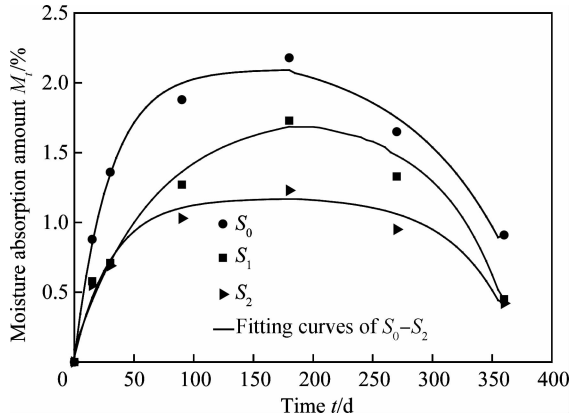


图 7　GFRP 吸湿模型拟合曲线

Fig. 7　Fitting curves of GFRP moisture absorption model

由图 7 可知，GFRP 试件在不同载荷作用下的吸湿量与浸泡时间的关系与式(13)的拟合曲线较吻合，表明本文在 Langmuir 模型基础上提出的考虑吸湿曲线下降趋势的模型可以较好地预测 GFRP 的吸湿量。根据拟合曲线，可以分别得到不同载荷水平下 GFRP 吸湿模型的参数，如表 1 所示。

表 1　不同载荷水平下 GFRP 吸湿模型参数

Table 1　Parameters of moisture absorption model for GFRP under different load levels

Load level/%	M_∞	γ	β	$M_{\infty,\mathrm{R}}$	A	κ_1
0	2.096	3.517	0.033 88	2.309	−0.022 00	−0.011 6
10	1.794	0.292	0.015 26	1.775	−0.001 56	−0.018 7
20	1.172	1.020	0.031 41	1.251	−0.000 51	−0.020 6

由表 1 可看出，$M_{\infty,R} \approx M_{\infty}$，因此式(13)还可以简化成

$$M_t = M_{\infty}\left(2 - \frac{\gamma}{\gamma+\beta}e^{-\beta t}\right) + Ae^{-\kappa_1 t} \tag{14}$$

4 结　论

(1)不同载荷水平作用下，玻璃纤维增强不饱和聚酯(GFRP)复合材料的吸湿规律相近，试验初期吸湿率增加较快，后期缓慢，到一定天数后有所下降。

(2)GFRP 吸湿率随着载荷水平的增加而降低。

(3)不同载荷水平作用下 GFRP 在盐水浸泡中均呈现出 non-Fickian 特性。

(4)基于 Langmuir 模型并考虑由于材料水解而发生材料“失重”的吸湿特性，提出的可描述复合材料吸湿曲线上升和下降趋势的吸湿模型与试验数据拟合较好。

参考文献：

[1] Jiang X, Kolstein H, Bijlaard F S K. Moisture diffusion in glass-fiber reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 407-416.

[2] Boer P, Holliday L, Kang T H K. Independent environmental effects on durability of fiber-reinforced polymer wraps in civil applications: A review [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 360-370.

[3] Ouyang Z, Wan B. Experimental and numerical study of water effect on bond fracture energy between FRP and concrete in moist environments [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composite, 2008, 27(2): 205-223.

[4] Ghiassi B, Marcari G, Oliveira D V, et al. Water degrading effects on the bond behavior in FRP-strengthened masonry [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 54: 11-19.

[5] Robert M, Roy R, Benmokrane B. Environmental effects on glass fiber reinforced polypropylene thermoplastic composite laminate for structural applications [J]. Polymer Composites, 2010, 31(4): 604-611.

[6] Arun K V, Basavarajappa S, Sherigara B S. Damage characterization of glass/textile fabric polymer hybrid composites in sea water environment [J]. Materials & Design, 2010, 31(2): 930-939.

[7] Hu R H, Sun M Y, Lim J K. Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/polylactide composite in hygrothermal environment [J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3167-3173.

[8] Garcia K, Hayes M D, Verghese N, et al. The effects of cycling moisture aging on glass/vinyl ester composite system [C]// Proceedings of the Third International Conference on Progress in Durability Analysis of Composite Systems. Virginia, 1997.

[9] Jiang X, Kolstein H, Bijlaard F S K. Mositure diffusion and hygrothermal aging in pultruded fibre reinforced polymer composites of bridge desks [J]. Materials & Design, 2007, 37: 304-312.

[10] Shen C H, Springer G S. Moisture absorption and desorption of composite materials [J]. Journal of Composite Materials, 1976, 10(1): 2-20.

[11] Carter H G, Kibler K G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins [J]. Journal of Composite Materials, 1978, 12(2): 118-131.

[12] Weisman Y. Coupled damage and moisture-transport in fiber reinforced, polymeric composites [J]. International Journal of Solids and Structures, 1987, 23(7): 1003-1025.

[13] Lundgren J E, Gudmundson R. A model for moisture absorption in cross-ply composite laminates with matrix cracks [J]. Journal of Composite Materials, 1998, 32(24): 2226-2253.

[14] Buck S E, Lischer D W, Nasser S N. Mechanical and microstructural properties of notched E-glass/vinyl ester composite materials subjected to the environment and a sustained load [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 317(1-2): 128-134.

[15] Magid B A, Ziaee S, Gass K, et al. The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites [J]. Composite Structures, 2005, 71(3-4): 320-326.

[16] 王春齐，江大志，曾竟成，等. 深海环境下树脂基复合材料吸湿行为 [J]. 复合材料学报，2012，29(5)：230-235.
Wang Chunqi, Jiang Dazhi, Zeng Jingcheng, et al. Deep-sea water absorption behavior of glass fiber reinforced epoxy composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 230-235.

[17] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 1447－2005 纤维增强塑料拉伸性能试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社，2007.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 1447－2005 Fiber-reinforced plastics composites-determination of tensile properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.

[18] 中华人民共和国建设部，中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 50608－2010 纤维增强复合材料建设工程应用技术规范 [S]. 北京：中国标准出版社，2010.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB 50608－2010 Technical code for infrastructure application of FRP composites [S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.

[19] Berens A R, Hopfenberg H B. Diffusion and relaxation in glassy polymer powders. 2. Separation of diffusion and relaxation parameters [J]. Polymer, 1978, 19(5): 489-496.