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

文章编号：1000-3851(2014)05-1186-06

UV光固化玻璃纤维布/EP-PBMA树脂复合材料的力学性能

赵培仲*，戴京涛，吉伯林，胡芳友
（海军航空工程学院青岛校区 航空机械系，青岛 266041）

摘 要： 设计了光热共引发环氧树脂-聚甲基丙烯酸丁酯(EP-PBMA)树脂，并制备了UV光固化玻璃纤维布增强EP-PBMA树脂基复合材料，研究了不同EP与PBMA质量比的玻璃纤维布/EP-PBMA复合材料在不同加载速率下的拉伸力学性能。结果表明：玻璃纤维布/EP-PBMA复合材料具有明显的应变率效应；随着加载速率增大，复合材料的拉伸强度和弹性模量呈增大趋势；EP-PBMA树脂基体的组成对应变率效应有明显的影响；玻璃纤维布/EP-PBMA复合材料与纯EP基复合材料相比，在较低的加载速率下具有更高的拉伸强度，但当加载速率达到50 mm/min时拉伸强度较低。

关键词： EP-PBMA树脂；UV光固化；加载速率；应变率效应；拉伸性能；复合材料
中图分类号： V258；TB115 **文献标志码：** A

Mechanical property of UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA resin composites

ZHAO Peizhong*, DAI Jingtao, JI Bolin, HU Fangyou
(Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Qingdao Branch, Naval Academy of Aeronautical Engineering, Qingdao 266041, China)

Abstract: The epoxy-poly(butyl methacrylate) (EP-PBMA) resins which can be polymerized and cured by UV and thermal initiation were designed. Based on the EP-PBMA resin, UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA composites were prepared. The tensile properties of the glass fiber fabric/EP-PBMA composite samples with different mass ratios of EP to PBMA were tested under different loading rates. According to the results, glass fiber fabric/EP-PBMA composites have a obvious strain rate effect. With the increase of loading rate, the tensile strength and elastic modulus increase. The composition of EP-PBMA resin matrix can affect the strain rate effect greatly. When the loading rate is low, glass fiber fabric/EP-PBMA composites perform better tensile strength than the composites of pure EP matrix. However, when the loading rate reaches 50 mm/min, the tensile strength of glass fiber fabric/EP-PBMA composites becomes lower.

Keywords: EP-PBMA resin; UV curing; loading rate; strain rate effect; tensile property; composites

紫外光固化是一种环保节能的快速固化方法，可以在室温或更低的温度下实现快速固化，已经在涂料、油墨、印刷制版以及牙科材料等领域得到了成功的应用[1-3]。以光固化树脂为基体的复合材料与传统的热固化复合材料相比，可以在较短的时间内固化成型，因此在牙科修复领域得到了广泛应用[4]。由于光的穿透性和在介质中的传输效率问题，相比较而言，光固化复合材料在其他工业领域的应用还比较少。由于树脂基复合材料具有高比强度和高比刚度等优异性能，在金属结构的损伤修复

收稿日期： 2013-09-03；**录用日期：** 2013-12-08；**网络出版时间：** 2013-12-31 16:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131231.1633.003.html
基金项目： 中国博士后科学基金(20110491882，2012T50875)
通讯作者： 赵培仲，博士，工程师，研究方向为飞机结构修理。 E-mail：zpzgraduate@163.com

引用格式：赵培仲，戴京涛，吉伯林，等. UV光固化玻璃纤维布/EP-PBMA树脂复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1186-1191. Zhao Peizhong, Dai Jingtao, Ji Bolin, et al. Mechanical property of UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1186-1191.

中已经得到了成功的应用[5]。对于一些应急修理需求而言，光固化复合材料是一种非常好的可选修复材料[6]。

随着对复合材料性能要求的不断提高，单一的树脂基体难以满足更高的要求。因此，采用不同树脂共混物作为复合材料的基体成为一种有效提高材料性能的途径。不同组分之间的共混可以更有效地实现组分性能的互补和协同，获得性能优异的聚合物材料[7]。以共混聚合物为基体的复合材料研究也成为改善复合材料性能的重要方法之一。环氧树脂(EP)是一类重要的热固性树脂，是聚合物基复合材料中应用最广泛的基体树脂。EP 具有优异的黏结性、耐磨性、力学性能、电绝缘性、化学稳定性、耐高低温性，以及收缩率低、易加工成型和成本低廉等优点[8]。但 EP 固化后交联密度高，存在内应力大、质脆，耐冲击性、耐开裂性和耐湿热性较差等缺点，在很大程度上限制了其在某些高技术领域的应用，因此对 EP 进行改性一直是一个重要的研究方向[9]。

聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)具有较好的耐水和耐光性[10]，同时还可起到增韧 EP 的作用。随着复合材料在航空航天等领域的应用越来越广泛，要求更全面地认识不同服役条件和载荷作用方式对其性能的影响。因此笔者制备了以 EP－PBMA 为基体，以玻璃纤维正交织物为增强相的复合材料，研究了其在不同加载速率下的力学性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及设备

实验材料为：双酚 A 型 E44 EP，镇江丹宝树脂有限公司；甲基丙烯酸丁酯(BMA)，天津凯通化学试剂有限公司；过氧化苯甲酰(BPO)，上海国药集团；阳离子光引发剂二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐(820)及光引发剂二苯基-(4-苯基硫)苯基锍六氟磷酸盐(6992)，姜堰市嘉晟科技有限公司；SW100A－90a 高强玻璃纤维布，南京玻璃钢设计研究院。

实验设备为：1 000 W 高压汞灯，上海煜业电光源制造有限公司。

1.2 试样的制备

按照设定比例将 EP、BMA、820 或 6992 与 BPO 混合搅拌均匀，配制复合材料基体树脂。其中所有体系中光引发剂的质量均为 EP 质量的 4%，BPO 质量为 BMA 质量的 2%。将配制好的基体树脂均匀涂布在裁剪好的玻璃纤维布上，逐层铺设获得复合材料试样。每铺设一层后，用高压汞灯辐照 5 min，辐照距离为 20 cm。完成辐照后，再继续铺设，共 3 层。玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料试样的组成如表 1 所示。

表 1 玻璃纤维布/环氧树脂-聚甲基丙烯酸丁酯(EP－PBMA)复合材料试样的组成

Table 1 Compositions of glass fiber fabric/epoxy－poly(butyl methacrylate) EP－PBMA composite samples

Sample	Mass fraction/%		Type of photoinitiator
	EP	BMA	
R_0	100	0	820
R_1	95	5	820
R_2	90	10	820
R_3	85	15	820
R_4	95	5	6992

1.3 拉伸测试

将试样裁剪成哑铃形，长为 200 mm，厚度在 0.32～0.40 mm 之间，标距 l_0＝ 30 mm。采用济南泰思特公司 WDW－1 型电子万能拉力机在室温下测试试样拉伸性能。分别选择 5、10、20 和 50 mm/min的拉伸速率，测试复合材料在不同拉伸速率 v 下的力学性能。每组 3 个试样，取平均值。拉伸强度的标准差为

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_0)^2}{n-1}} \tag{1}$$

式中：x_i 为测试值；x_0 为算术平均值；n 为试样数量。拉伸强度表示为 $\sigma \pm \sigma_x$。玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料试样的拉伸强度和弹性模量如表 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维布/EP－PBMA 固化机制

玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的基体树脂包括 EP 和阳离子光引发剂、BMA 以及 BPO。在高压汞灯的辐照下，阳离子光引发剂引发 EP 固化。固化反应放热，以及高压汞灯的辐照热量则会引发 BPO 分解，进而诱发 BMA 的自由基聚合，自由基聚合放热则会进一步促进反应进行。这样 BMA 聚合形成的大分子链和 EP 交联网络相互贯穿缠结形成共混树脂。因此，EP－PBMA 树脂体系事实上是光热共同引发完成固化的。虽然固化反应存在先后顺序，但是BMA的聚合反应并不是在EP完全

表 2　玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料试样的拉伸强度和弹性模量

Table 2　Tensile strength and elastic modulus of glass fiber fabric/EP－PBMA composite samples

Sample	Loading rate/(mm·min^{-1})	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa
R_0	5	149.9±7.3	5 000±29.6
	10	155.6±6.3	5 147±21.3
	20	155.6±5.8	5 624±13.6
	50	208.7±4.0	5 800±17.5
R_1	5	132.8±7.3	5 363±21.3
	10	135.2±5.1	5 373±23.5
	20	147.2±5.3	5 620±17.6
	50	156.7±4.0	5 791±16.5
R_2	5	111.2±6.3	4 320±21.3
	10	131.6±4.1	5 000±25.3
	20	147.5±5.7	5 583±27.4
	50	161.3±4.6	5 760±24.6
R_3	5	122.3±5.3	5 120±22.5
	10	135.9±6.3	5 560±11.2
	20	144.9±4.8	5 600±13.6
	50	163.6±4.1	5 839±19.2
R_4	5	157.6±4.3	5 480±20.3
	10	157.6±5.6	5 590±23.4
	20	163.0±4.6	5 710±12.3
	50	156.9±6.7	5 828±18.2

Note: In order to facilitate the following discussion, a certain number is added to the sample's symbol. For example, $R_{1\text{-}5}$ indicates the tensile property of the sample R_1 at the tensile rate of 5 mm/min.

固化后才开始的。因此，两组分的固化动力学将对 EP－PBMA 树脂体系的微观相结构产生较大影响。以此 EP－PBMA 树脂为基体加入作为增强相的玻璃纤维布便构成了复合材料。

2.2　EP－PBMA 树脂体系组成对力学性能的影响

图 1 为不同体系玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料在不同拉伸速率下的拉伸应力-应变曲线。可以看出，BMA 质量分数为 5%的 R_4 体系力学性能最好。BMA 质量分数为 10%的 R_2 体系力学性能则相对最差，尤其在拉伸速率较低时。

R_1、R_2 和 R_3 体系中 BMA 质量分数分别为 5%、10%和 15%。BMA 质量分数的增加一方面降低了体系中 EP 的浓度，进而降低了 EP 的固化速率；另一方面增大了 BMA 自身的浓度，提高了自由基聚合速率。当 BMA 质量分数为 15%时，R_3 中两组分可能都达到了比较适当的固化聚合速率，使得两相之间相互贯穿的效果较好，从而相容性较好，因此获得了较好的力学性能。对于 BMA 质量分数为 10%的情况，两者的固化聚合速率可能相差较大，导致两相相容性不好，而低强度的 PBMA 质量分数的增加使体系的拉伸强度和弹性模量均降低。

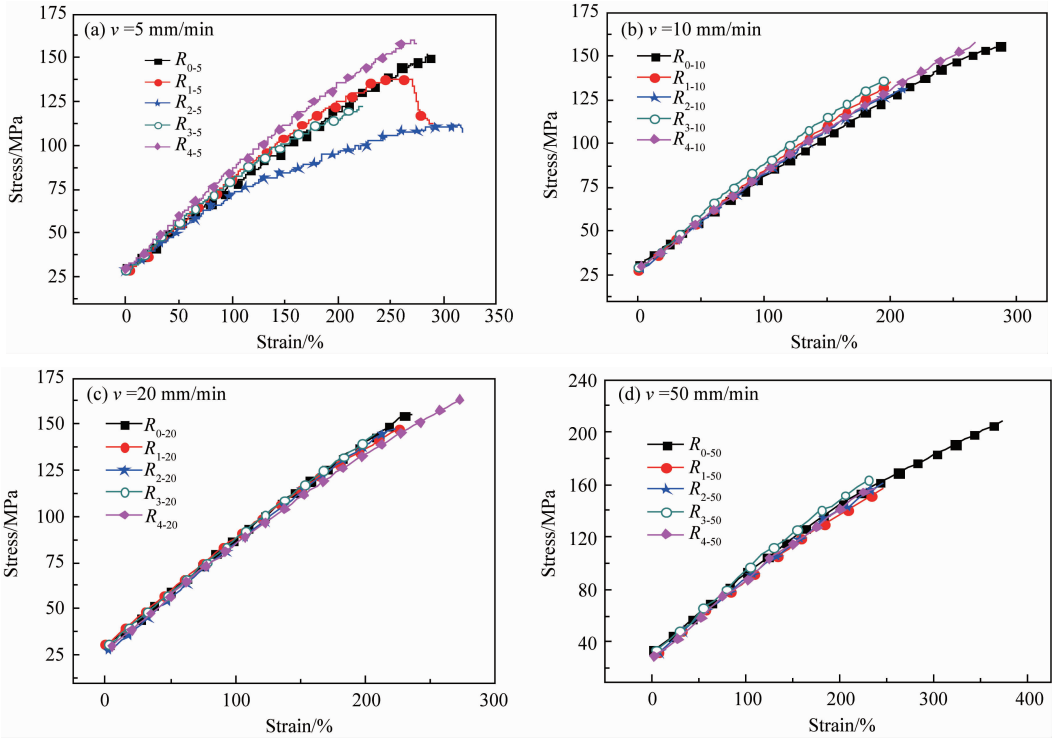

图 1　不同体系玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料在不同拉伸速率下的拉伸应力-应变曲线

Fig. 1　Tensile stress-strain curves of different glass fiber fabric/EP－PBMA composites under different tensile rates

R_1 和 R_4 体系中除光引发剂种类不同（R_1 使用的光引发剂为 820，而 R_4 则为 6992）外其余组分完全相同。由于 6692 也可同时引发自由基聚合，R_4 体系中，紫外光辐照时 EP 与 BMA 的固化聚合可同时进行，两组分大分子链之间能更好地相互贯穿，从而增加相容性，因此 R_4 的拉伸强度和弹性模量都比较高。

在相同的较低拉伸速率下，R_0（纯 EP）体系和 R_4 体系的拉伸强度相对较高。而且除拉伸速率为 50 mm/min 时外，R_4 体系的性能都好于纯 EP 体系的。虽然在玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料中大部分载荷是由纤维增强相承担的，基体树脂只承担较少的载荷，但是基体树脂能起到载荷的传递分配以及协调变形等关键作用。

当拉伸速率达到 50 mm/min 时，玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的拉伸强度都比较接近，但是明显低于纯 EP 基体复合材料的拉伸强度。EP 中引入增韧相后，通常强度都会有所降低。在拉伸速率较低时，大分子链段有更多的时间对外部作用做出反应，会有更多的链段运动，体现黏弹性的特点，链段的运动则会消耗掉部分载荷的作用。同时，基体还可以更好地协调变形并传递载荷。这样引入 PBMA 的共混树脂基体系和纯 EP 基体系的拉伸强度相比并没有下降，甚至会有所提高。但是，当拉伸速率较高（50 mm/min）时，大分子链段来不及对外部作用做出响应，链段变得相对刚硬，链段运动耗能减少，强度较低、韧性较好的组分的引入则导致整体强度的下降。对 EP－PBMA 共混树脂体系而言，其中 BMA 的含量比较接近，因此此时它们的拉伸强度也都比较接近。

在较低拉伸速率（5 mm/min）下，不同组成的玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的拉伸强度和弹性模量存在明显的差异，随着拉伸速率的提高，这种差异逐渐减弱。这是因为拉伸速率越低，基体树脂大分子链段就有更多的时间对外部作用做出反应，黏弹性的特点越明显，链段运动对宏观力学性能的影响也越明显。拉伸速率较高时则相反。

2.3 加载速率对力学性能的影响

聚合物基复合材料中的聚合物基体具有明显的黏弹性特征，因此它对加载速率更加敏感。当提高加载速率时，聚合物的大分子链来不及对外加载荷做出响应而表现出更加刚性的特点，宏观上通常表现为材料的强度和模量有所增大。图 2 为玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料在不同拉伸速率下的应力-应变曲线。可见随着拉伸速率的增加，玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料拉伸强度均有所增加。同时拉伸曲线的斜率也增加，说明材料的弹性模量也逐渐增大。

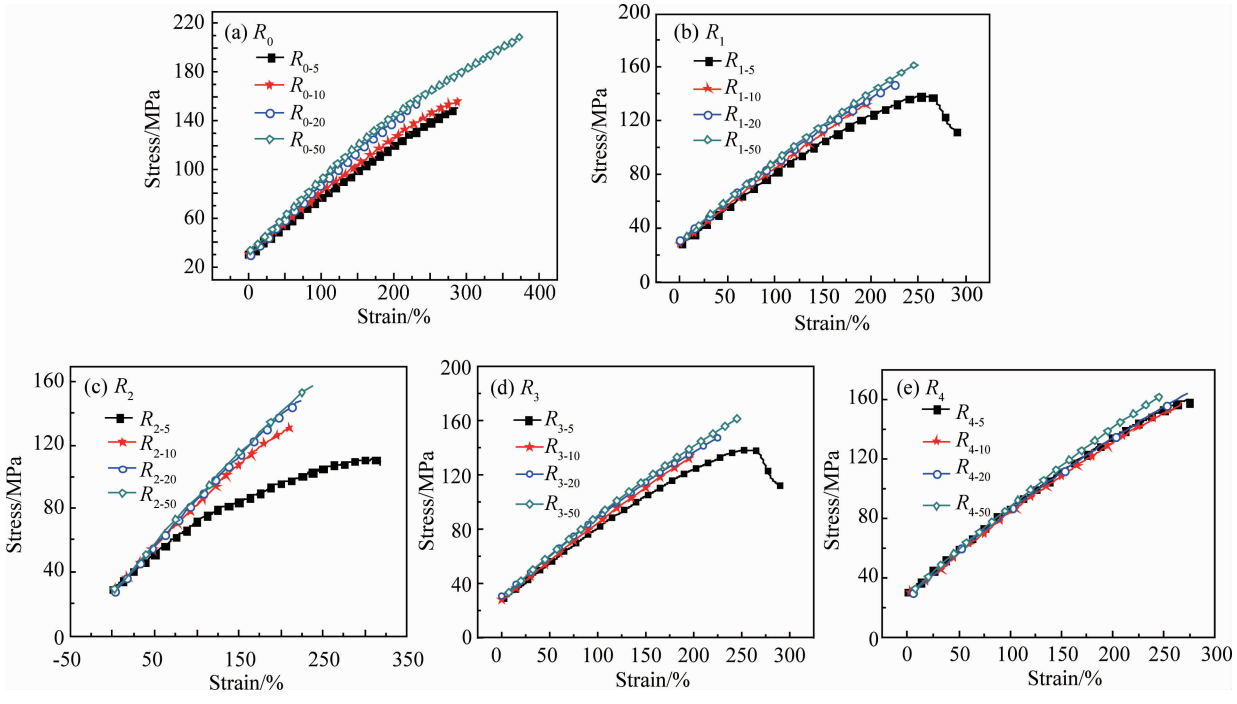

图 2 玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料在不同拉伸速率下的应力-应变曲线

Fig. 2 Tensile stress－strain curves of glass fiber fabric/EP－PBMA composites under different tensile rates

参考 Eyring 应变率理论[11]，将弹性模量 E 和拉伸应变率 v/l_0 的对数值作曲线，其中弹性模量以拉伸曲线的弹性阶段为准，拉伸应变率则是拉伸速率 v 和标距 l_0 的比值，不同体系玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的弹性模量和应变率之间的关系如图 3 所示。可见随着拉伸速率的增加，弹性模量逐渐增加，其中 R_2 的增加更明显，而其他体系的弹性模量增加则相对缓和一些。这是因为 R_2 中 BMA 的质量分数为 10%，而 PBMA 的玻璃化转变温度比 EP 的低，在室温下表现出更明显的黏弹性特征，因此 BMA 质量分数的增加使拉伸应变率效应更加明显。但是 R_3 体系的 BMA 质量分数为 15%，较 R_2 更高，应变率效应却比 R_2 低，这是因为此时 PBMA 和 EP 分子链之间的相互贯穿达到了更好的相容状态，分子链之间的相互缠结增加了物理交联，限制了分子链的运动，降低了柔性，使 R_3 的应变率效应有所下降。未引入 PBMA 相的 R_0 应变率效应则比 R_1 和 R_4 都更为明显。R_1 和 R_4 中 BMA 的质量分数均为 5%，少量 BMA 小分子的引入降低了树脂的黏度，提高了其浸润性，基体树脂与纤维增强相之间的结合界面可能得到了改善，因此，相对纯 EP 基复合材料的应变率效应有所降低。而当共混树脂中 BMA 的质量分数达到 10%时，基体树脂的黏度进一步降低，虽然浸润性好，但是由于 BMA 含量的增加，基体树脂更多地表现为黏弹性的特点，而且此时相分离可能也比较明显，导致应变率效应增加。在拉伸强度上也表现出类似的变化规律。

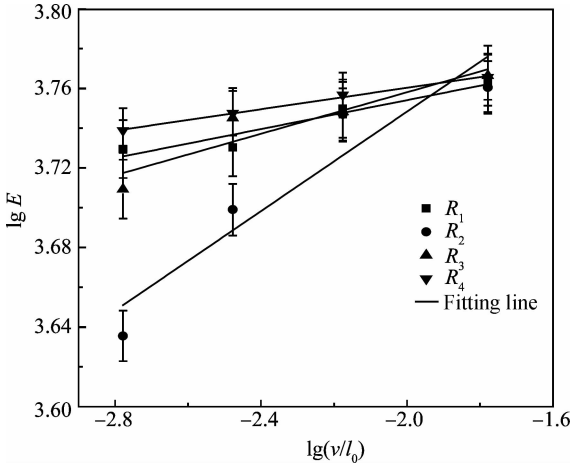

图 3　不同体系玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的弹性模量和应变率之间的关系

Fig. 3　Relationships between elastic modulus and strain rate of different glass fiber fabric/EP－PBMA composites

3　结　论

(1) 玻璃纤维布增强环氧树脂(EP)基复合材料存在明显的应变率效应。通过引入甲基丙烯酸丁酯(BMA)到 EP 中，制备了 EP－PBMA 共混树脂，以此共混树脂为基体所得到的复合材料也具有明显的应变率效应，共混树脂基体的分子链相互贯穿结构以及相结构会对应变率效应产生明显的影响。

(2) EP 组分与 PBMA 组分分子链相互贯穿较好时相容性好，由于分子链段之间的缠结作用，使得应变率效应有所下降，但是力学性能会较好，反之亦然。

(3) EP－PBMA 共混树脂基体中两组分的固化动力学会对其相结构产生明显的影响，各组分的固化越同步，组分间大分子链段的相互贯穿越明显，越能增进相容性，进而获得较好的力学性能。

(4) 当加载速率较低时，由于大分子链段有更多的时间对外加载荷做出响应，共混树脂系列复合材料的应变率效应明显，拉伸强度因组分的差别有明显的不同。当加载速率增大到 50 mm/min 时，大分子链段来不及对外加载荷做出响应，表现出刚性的特点，共混树脂系列复合材料之间的力学性能相差不大。此外，由于加入的 BMA 强度较低，导致玻璃纤维布/EP－PBMA 复合材料的拉伸强度比纯 EP 基复合材料的低。

参考文献：

[1] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities [J]. Macromolecules, 2010, 43(15): 6245-6260.

[2] Boey F, Rath S K, Nga K, et al. Cationic UV cure kinetics for multifunctional epoxies [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(2): 518-525.

[3] Crivello J V, Liu S. Photoinitiated cationic polymerizations of epoxy alcohol monomers [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(3): 389-401.

[4] 何　芳，王玉林，万怡灶，等. 光固化树脂基复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用，2003，31(11)：67-70.
He Fang, Wang Yulin, Wan Yizao, et al. Advance in research on the photopolymerization resin matrix composites [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(11): 67-70.

[5] 李绍春，熊峻江. 复合材料胶接修补件力学性能的实验研究与数值模拟 [J]. 材料工程，2011(6)：11-16.
Li Shaochun, Xiong Junjian. Experimental investigation and numerical simulation on mechanical properties of notched me-

tallic panels repaired with bonded composite patch [J]. Materials Engineering, 2011(6): 11-16.

[6] Zhao P Z, Hu F Y, Huang X R. Composite repair to aluminum alloy plate by photoinitiated and thermal curing [J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(9): 1179-1184.

[7] 花兴艳，赵培仲，王源升，等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络硬泡的力学性能和吸能特性 [J]. 复合材料学报，2010，27(4)：118-123.
Hua Xingyan, Zhao Peizhong, Wang Yuansheng, et al. Mechanical properties and energy absorption of semirigid PU/ER interpenetrating polymer networks foams [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(4): 118-123.

[8] 王德忠. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2001：4-10.
Wang Dezhong. Production and application of epoxy resin [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 4-10.

[9] 冯青平，杨娇萍，刘　玉，等. 聚丙烯酸酯改性环氧树脂的力学性能 [J]. 复合材料学报，2012，29(3)：9-15.
Feng Qingping, Yang Jiaoping, Liu Yu, et al. Mechanical properties of epoxy systems modified by polyacrylates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 9-15.

[10] 杨　娟，王新龙. 聚甲基丙烯酸丁酯热稳定性研究 [J]. 现代塑料加工应用，2012，24(4)：18-21.
Yang Juan, Wang Xinlong. Thermal stability of poly(butyl methacrylate) [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(4): 18-21.

[11] 王正浩，赵桂平，马君峰，等. 碳/环氧树脂复合材料应变率效应的实验研究 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：113-119.
Wang Zhenghao, Zhao Guiping, Ma Junfeng, et al. Experiment study on the strain rate behavior of carbon/epoxy composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 113-119.