

超低温用紫外光快速固化丙烯酸酯树脂体系的制备及性能

张灏, 杨继萍*, 陈功, 李红, 苏航

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 在丙烯酸酯体系中加入填料酚酞基聚芳醚酮 (PEKC), 通过紫外光 (UV) 固化交联制备出可快速固化且耐超低温 (液氮) 的 PEKC/丙烯酸酯体系, 通过考察 PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率及固化收缩率, 确定了其在 UV 固化下的交联程度及固化收缩状况; 通过动态热机械分析表征了 PEKC/丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数 (α), 研究了其在温度变化下的尺寸稳定性; 测试并比较了 PEKC/丙烯酸酯体系在超低温及室温下的剪切强度, 表征了其耐超低温性能。结果表明, PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系可以实现快速固化, 固化 5 s 后树脂的凝胶率可达 80% 以上。随着 PEKC/丙烯酸酯中 PEKC 质量比从 0 增加到 4%, 固化后 PEKC/丙烯酸酯体系在 $-150 \sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围的线性热膨胀系数由 $6.71 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 降低至 $5.29 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 体收缩率由 25.61% 降低至 6.24%, 线收缩率由 1.78% 降低至 0.41%, 而其断裂延伸率逐渐提高, 韧性增强。研究发现, PEKC/丙烯酸酯复配体系的室温拉伸强度都在 20 MPa 以上, PEKC 与丙烯酸酯质量比为 3% 的 PEKC/丙烯酸酯体系铝-玻璃搭接在室温和液氮温度下的拉伸剪切强度分别可达 17.48 MPa 和 17.23 MPa。

关键词: 紫外光固化; 丙烯酸酯; 耐超低温性能; 酚酞基聚芳醚酮; 增韧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-2935-07

Preparation and properties of rapid ultra violet-curable acrylate systems used at ultra-low temperature

ZHANG Hao, YANG Jiping*, CHEN Gong, LI Hong, SU Hang

(Key Laboratory of Aerospace Advanced Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Rapid ultra violet (UV)-curable acrylate resin system used at ultra-low temperature (liquid nitrogen) were prepared by using polyetherketone cardo (PEKC) as the filler, and their curing behavior and tolerance of liquid nitrogen temperature were studied. The gel fraction and curing shrinkage of PEKC/acrylate resin system were measured; then the coefficient of linear thermal expansion (α) of the cured PEKC/acrylate resin systems was characterized by DMA to determine its dimensional stability as the temperature varied from -150 to 50°C ; finally, the tensile properties and lap shear strengths at room temperature and liquid nitrogen temperature were also investigated and analyzed to confirm their ultra-low temperature tolerance. The results indicate that, PEKC/acrylate resin systems with 0—4% (mass ratio to the acrylate resin) PEKC content can be efficiently rapidly cured in 5 s as the gel fraction reaches more than 80%. When the mass ratio of PEKC to acrylate resin systems increases from 0 to 4%, the α of PEKC/acrylate resin systems decreases from $6.71 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ to $5.29 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ with decreasing the volume shrinkage from 25.61% to 6.24% and the linear shrinkage from 1.78% to 0.41%. Additionally, the toughness of the PEKC/acrylate resin systems increases as the elongation at break of the acrylate resin systems gradually increases, and the tensile strength of PEKC/acrylate resin systems is more than 20 MPa. The lap shear strength of PE-

收稿日期: 2017-10-20; 录用日期: 2017-12-04; 网络出版时间: 2018-01-17 15:31

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51773006)

通讯作者: 杨继萍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能高分子及树脂基体 E-mail: jyang@buaa.edu.cn

引用格式: 张灏, 杨继萍, 陈功, 等. 超低温用紫外光快速固化丙烯酸酯树脂体系的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 2935-2941.

ZHANG Hao, YANG Jiping, CHEN Gong, et al. Preparation and properties of rapid ultra violet-curable acrylate systems used at ultra-low temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 2935-2941 (in Chinese).

KC/acrylate resin system with 3% (mass ratio to the acrylate resin system) PEKC content at room temperature and liquid nitrogen temperature are 17.48 MPa and 17.23 MPa, respectively.

Keywords: ultra violet-curing; acrylates; ultra-low temperature tolerance performance; polyetherketone cardo (PEKC); toughening

伴随着现代工业的飞速发展,复合材料及树脂体系在航空航天、低温超导等超低温尖端科技领域中的应用日益广泛^[1-2]。然而能够在超低温环境(如液氮为-196℃)使用、且拉伸剪切强度高的紫外光(UV)快速固化的丙烯酸酯体系却很少见。Chen等^[3]合成了一类环氧丙烯酸酯预聚物,通过UV技术固化后,测得其在-40℃下的拉伸剪切强度仅为11.2 MPa,但并未测试更低温度下的剪切强度;李镇江^[4]合成了一种新型聚氨酯丙烯酸酯体系,可以在室温与液氮环境下使用,但其拉伸剪切强度较低,在室温下的剪切强度为6.6 MPa,在液氮环境下的剪切强度也仅为6 MPa。因此,具有良好耐低温性能的高性能树脂体系还需进一步研究。

酚酞基聚芳醚酮(PEKC)是一种高性能热塑性树脂,含有醚键和大量的苯环结构,赋予其良好的低温柔韧性和耐热性,常作为增韧剂用于树脂基体中。冯浩等^[5]的研究表明,加入45wt% PEKC的环氧树脂体系在室温下的剪切强度明显提高。Li等^[6]在环氧树脂、氰酸酯共混体系中加入PEKC进行增韧,当PEKC含量为5wt%时即对体系有明显的增韧效果。

本研究在丙烯酸酯体系中加入0~4%的PEKC(PEKC与丙烯酸酯的质量比),考察了树脂体系的凝胶率、固化收缩率以及低温拉伸剪切性能等,发现很少量PEKC的加入,可以降低体系的线性热膨胀系数和固化收缩率,增强PEKC/丙烯酸酯体系与常见粘接基材的热膨胀匹配性,提高体系的拉伸剪切强度和低温韧性,最终获得了能快速固化且在超低温(液氮)环境下具有高拉伸剪切性能的UV固化丙烯酸酯体系

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯预聚物(6201),工业级,江苏三木化工股份有限公司;聚醚型聚氨酯三丙烯酸酯预聚物(6318),工业级,江苏三木化工股份有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,汕头市西陇化工股份有限公司;苯甲酰甲酸甲酯(MBF),分析纯,北京英力科技发展有限公司;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570),分析纯,昆山绿循化工;酚酞基聚芳醚酮(PEKC),工业级,徐州市

万特化工有限公司。

1.2 PEKC/丙烯酸酯体系的制备

在烧杯中按6:4的质量比加入丙烯酸酯6210和6318,随后按与丙烯酸酯的质量比为0~4%加入PEKC,在鼓风烘箱中加热至120℃搅拌混合,再将体系降至室温,加入30%AA、1%MBF和2%的KH570(与丙烯酸酯的质量比),放置在深圳市中毅科技有限公司生产的ZPMC-200V型均质机中均匀混合,供后续性能测试使用。具体配方如表1所示。

表1 酚酞基聚芳醚酮(PEKC)/丙烯酸酯体系的配方
Table 1 Formulations of the polyetherketone cardo (PEKC)/acrylate resin systems

No.	Acrylate 6201	Acrylate 6318	PEKC	AA	MBF	KH570
0	60	40	0	30	1	2
1	60	40	1	30	1	2
2	60	40	2	30	1	2
3	60	40	3	30	1	2
4	60	40	4	30	1	2

Notes: AA—Acrylic acid; MBF—Methyl benzoylformate.

1.3 性能测试

黏度测试:取混合均匀后的PEKC/丙烯酸酯体系,采用特斯特仪器集团公司的DNJ-8S型旋转式黏度计,选用4号转子,转速为60 r/min,测定温度为25℃。

凝胶率:取混合均匀后的PEKC/丙烯酸酯体系约0.2 g,均匀涂抹于处理干净的聚丙烯(PP)片上,PP片的尺寸为30 mm×30 mm。将PP片置于涿州市蓝天特灯发展有限公司的LT-102高压汞灯UV固化机中固化,固化时间为5~180 s(固化光照强度为15 mW/cm²,下同)。固化完后将PP片上的固化膜取下称量(m_1),用丙酮抽提24 h,使未固化的预聚物完全溶解在丙酮中,抽提后的凝胶经洗涤、干燥后称量(m_2),直至质量基本恒定。采用下式计算凝胶率 G_f :

$$G_f = (m_2 / m_1) \times 100\%$$

收缩率:(1)利用比重瓶法^[7]在25℃下测定混合均匀后的PEKC/丙烯酸酯体系的密度 ρ_1 ,随后将树脂体系置于UV固化机中固化3 min,测试树脂体系固化后的密度 ρ_2 ,采用下式计算体收缩率 S_V :

$$S_v = \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_s} \times 100\%$$

(2)将混合均匀的 PEKC/丙烯酸酯体系倒入40 mm×10 mm×10 mm的模具中,置于UV固化机中固化3 min,之后测出其长度方向的实际尺寸 L ,采用下式计算线收缩率 S_L :

$$S_L = \frac{40 - L}{40} \times 100\%$$

线性热膨胀系数:将 PEKC/丙烯酸酯体系均匀涂于PP片之上,置于UV固化机固化3 min,制成薄膜。利用日本岛津制造所的DSC-60Plus型DMA设备测试线性热膨胀系数,测试温度范围为-150~50℃,升温速率为5 K/min。

薄膜拉伸性能:将 PEKC/丙烯酸酯体系均匀涂在离型纸上,随后置于UV固化机中固化3 min,制成厚度约为0.2 mm的薄膜。参照GB/T 1040.3—2006^[8]标准,在深圳市美特斯工业系统(中国)有限公司的5 kN Instron力学试验机上测定树脂薄膜的拉伸性能,加载速度为2 mm/min。

红外光谱性能:取不含PEKC的液态丙烯酸酯体系,将其在UV固化机中固化3 min,获得固态树脂,使用德国Bruker公司的TENSOR-27型红外光谱分析仪分别测试液态、固态树脂体系的红外吸收光谱。扫描波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

1.4 拉伸剪切性能表征

室温拉伸剪切性能:拉伸剪切试样采用铝-玻璃试样,尺寸遵照GB/T 7124—2008^[9]。铝片材质为LY12-CZ型硬质铝合金片,设备为深圳市美特斯工业系统(中国)有限公司的SANS 50 kN力学试验机,测试温度为(25±5)℃,加载速率为5.0 mm/min。采用在玻璃一侧加铝片增强的方法测定铝-玻璃的粘接剪切强度。铝片和增强片的尺寸为25.0 mm×100.0 mm×2.0 mm,玻璃片尺寸为25.0 mm×25.0 mm×1.0 mm。粘接过程如下^[10]:(1)分别用砂纸和铬酸对铝片表面进行处理,将处理后的铝片连同玻璃片洗净烘干后待用;(2)在铝片规定尺寸处涂胶,待测胶粘接面积为25.0 mm×12.5 mm,盖上玻璃片,用汞灯(光照强度为15 mW/cm²)辐照3 min;(3)固化完毕后在玻璃的背面粘接铝增强片。增强胶粘接面积为25.0 mm×25.0 mm。增强胶在室温及超低温环境下的剪切强度均高于UV固化丙烯酸酯体系的强度。

低温拉伸剪切性能:采用实验室设计的低温测试液氮容器与SANS 50 kN型力学试验机配合,在

液氮环境中实时测试PEKC/丙烯酸酯体系的剪切强度。先将试样上端夹持在力学试验机上,下端夹持在液氮容器中。在容器中倒入液氮淹没试样,10 min后,参照GB/T 7124—2008^[9]标准测定铝-玻璃搭接剪切强度,加载速度为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯体系的结构

图1为不含PEKC的丙烯酸酯体系固化前后的红外吸收光谱。可以发现,固化之前,体系在1 633 cm⁻¹和810 cm⁻¹处有明显的C=C双键吸收峰。与固化前相比,固化后丙烯酸酯体系在1 633 cm⁻¹和810 cm⁻¹处C=C双键的吸收峰消失,表明丙烯酸酯中的C=C双键有效参与了反应,且体系得到了有效固化。

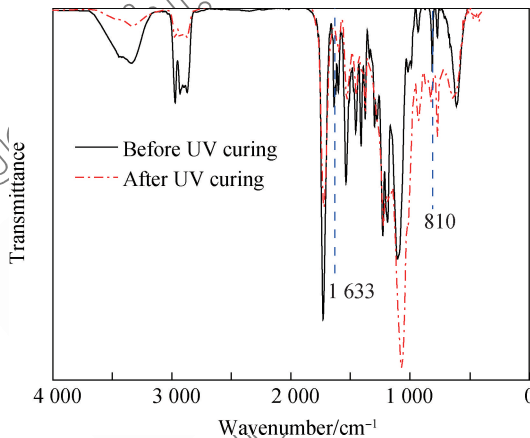


图1 不含PEKC的丙烯酸酯体系固化前后的红外图谱
Fig.1 FTIR spectra of the acrylate resin system without PEKC before and after ultra violet(UV) irradiation

2.2 PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率

在光固化工艺中,光照时间是影响体系固化程度的重要因素^[11-12]。图2为PEKC与丙烯酸酯质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率与固化时间的关系。结果表明,未添加PEKC的树脂体系在初始固化5 s后的凝胶率为86.81%,对比文献^[13-14]中的结果,发现这一体系的固化速度很快,可以实现快速固化。随着固化时间延长,PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率先上升后保持平稳,固化3 min后凝胶率达94.91%。

在丙烯酸酯体系中添加不同质量比的PEKC后,体系的凝胶率变化也呈现相似规律,随着固化时间延长,凝胶率先上升后保持平稳。PEKC与丙烯酸酯质量比为1%的PEKC/丙烯酸酯体系的凝

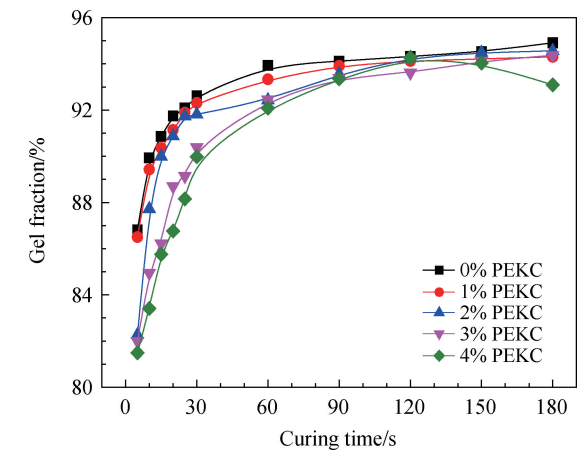


图2 PEKC与丙烯酸酯的质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系的凝胶率随固化时间的变化

Fig.2 Relationship between gel fraction of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio and curing time

胶率几乎不受PEKC的影响,固化5 s后树脂的凝胶率仍可达86.50%,其它PEKC含量的丙烯酸酯体系在固化5 s后的凝胶率也超过了80%,均可以实现快速固化。

在相同固化时间时,未添加PEKC的丙烯酸酯体系凝胶率最高,随着体系中PEKC含量的增加,体系凝胶率略有下降,这可能与体系的黏度变化有关。图3为不同含量PEKC的PEKC/丙烯酸酯体系的黏度变化。可以发现,添加PEKC后,体系的黏度均有上升,PEKC与丙烯酸酯质量比为4%的丙烯酸酯体系黏度比没有添加PEKC的体系黏度提高了近2倍,而黏度的增加在一定程度上会阻碍丙烯酸酯体系中自由基的运动,致使交联网络密度略有下降^[15],从

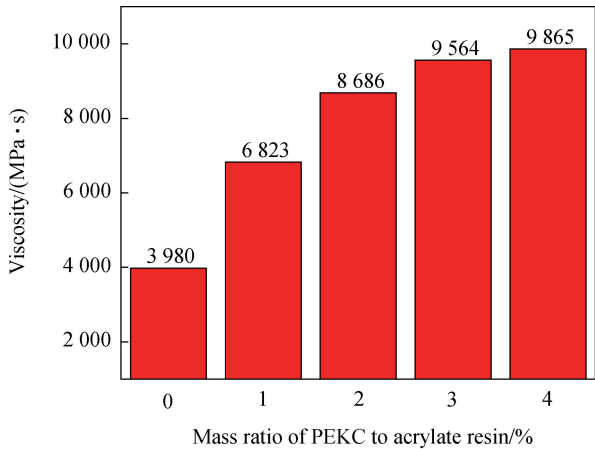


图3 PEKC与丙烯酸酯的质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系的黏度变化

Fig.3 Viscosity of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio

而导致PEKC/丙烯酸酯体系凝胶率略有下降。

2.3 PEKC/丙烯酸酯体系的收缩率

图4是PEKC与丙烯酸酯质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系固化3 min后的体收缩率与线收缩率。可以发现,添加PEKC的PEKC/丙烯酸酯体系的体收缩率和线收缩率都逐渐下降。没有添加PEKC的丙烯酸酯体系的体收缩率为25.61%,线收缩率为1.78%,PEKC与丙烯酸酯质量比为4%的PEKC/丙烯酸酯体系的体收缩率为6.24%,线收缩率为0.41%。体收缩率和线收缩率都降低了近4倍。

UV固化树脂体系的体积收缩主要原因在于固化过程中聚合反应带来的原子间距离的变化,PEKC本身不会参与到固化交联反应中,可以降低丙烯酸酯体系中官能度含量,从而可以降低收缩率;另一方面,固化过程中丙烯酸酯固化物可能会与PEKC发生相分离,可以部分抵消固化导致的体积收缩,有望进一步降低丙烯酸酯体系的内应力。

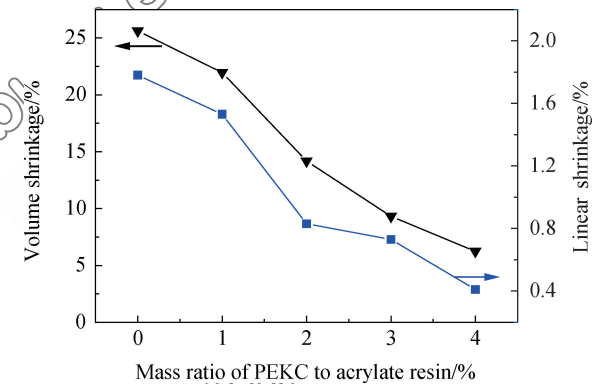


图4 PEKC与丙烯酸酯的质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系的体收缩率和线收缩率

Fig.4 Volume shrinkage and linear shrinkage of PEKC/acrylate resin systems with 0-4% PEKC to acrylate resin mass ratio

2.4 PEKC/丙烯酸酯体系的热膨胀系数

表2为PEKC与丙烯酸酯质量比为0~4%的PEKC/丙烯酸酯体系固化3 min后在-150~50℃的线性热膨胀系数(α)。常见材料的线性热膨胀系数为:铝合金为 $2.32 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$;铜为 $1.75 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$;玻璃为 $1.15 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。由表2可知,未添加PEKC的丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数($6.71 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)与常见材料的线性热膨胀系数相差较大。而添加PEKC的PEKC/丙烯酸酯体系在-150~50℃的 α 都有所下降,当PEKC与丙烯酸酯质量分数为4%时最低,为 $5.29 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,有助于提高丙烯酸酯体系与常见粘接基材的热膨胀匹配性,有利于提高体系的粘接性能。

表 2 PEKC/丙烯酸酯体系的线性热膨胀系数(α)

Table 2 Linear thermal expansion α of the PEKC/acrylate resin systems

PEKC to acrylate resin mass ratio/%	$\alpha/(10^{-5}^{\circ}\text{C})$
0	6.71
1	6.13
2	6.05
3	5.79
4	5.29

表 3 为 PEKC/丙烯酸酯体系的玻璃化转变温度(T_g), 由热膨胀曲线的转折点计算得出。可以发现, PEKC 与丙烯酸酯的质量比从 0 增加到 4% 后, 体系的 T_g 略微上升。未添加 PEKC 的丙烯酸酯体系 T_g 为 41.08℃, PEKC 本身的 T_g 为 225℃, 远高于纯丙烯酸酯体系, 因此 PEKC 的添加可以提高丙烯酸酯体系的 T_g 。

表 3 PEKC/丙烯酸酯体系的玻璃化转变温度 T_g

Table 3 Glass transition temperature T_g of the PEKC/acrylate resin systems

Mass ratio of PEKC to acrylate resin/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$
0	41.08
1	46.76
2	50.73
3	54.30
4	58.14

2.5 PEKC/丙烯酸酯体系的拉伸性能

图 5 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的

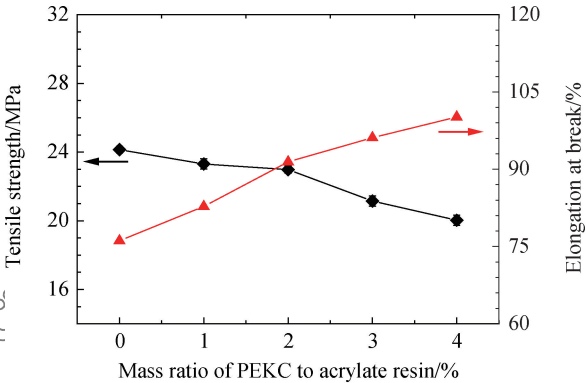


图 5 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系的拉伸性能

Fig. 5 Tensile properties of PEKC/acrylate resin systems with 0—4% PEKC to acrylate resin mass ratio

PEKC/丙烯酸酯体系固化 3 min 后的拉伸强度及断裂伸长率。结果表明, 随着 PEKC 与丙烯酸酯质量比由 0 增加到 4%, 丙烯酸酯体系的拉伸强度略有下降, 从 24.14 MPa 降到 20.03 MPa, 但都保持在 20 MPa 以上。拉伸强度的降低可能一方面是由于添加 PEKC 会提高丙烯酸酯体系的黏度, 使样品在制备过程中容易产生缺陷。另一方面, PEKC 属于非反应性改性剂, 添加到丙烯酸酯中后会导致体系的交联密度下降, 可能使拉伸强度下降。进一步的研究还在进行中。此外, PEKC/丙烯酸酯体系的断裂伸长率逐渐上升, 表明体系的韧性逐渐提高^[16]。

图 6 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的

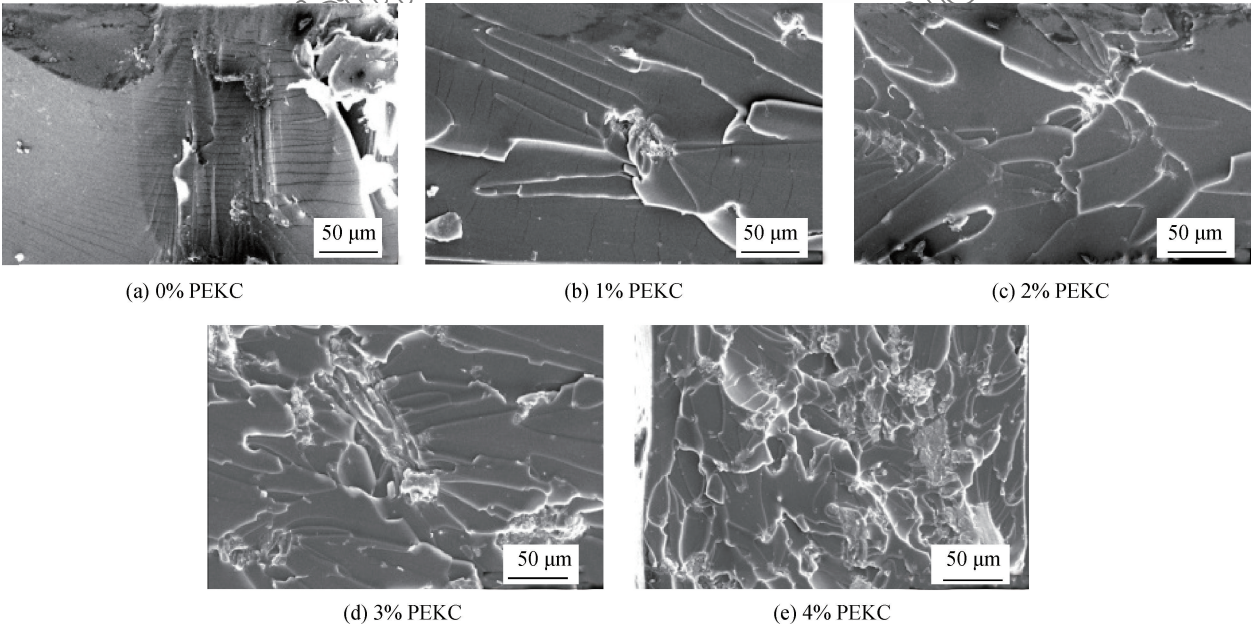


图 6 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系拉伸断裂后的断口微观形貌

Fig. 6 Fracture microstructure morphology of the PEKC/acrylate resin systems with 0—4% PEKC to acrylate resin mass ratio after tensile fracture

PEKC/丙烯酸酯体系拉伸断裂后的断口形貌图像。可知,未添加 PEKC 的丙烯酸酯样品拉伸断裂面比较光滑,断裂方向也很集中,说明产生的韧性形变较少。而在添加 PEKC 后,丙烯酸酯体系的断裂面变得更加粗糙,存在凹凸不平及线状纹理,断裂方向趋于分散,说明裂纹扩展路径曲折,曲折的裂纹扩张需要消耗大量能量。这种形变属于典型的韧性断裂。以上分析也表明,加入 PEKC 后,丙烯酸酯体系的韧性得到提高。

2.6 PEKC/丙烯酸酯体系的剪切强度

图 7 为 PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 3 min 后在室温和液氮环境下的铝-玻璃搭接剪切强度。可以看出,加入 PEKC 后,PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮环境下的剪切强度逐渐上升。PEKC 与丙烯酸酯质量比为 3% 的 PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮环境下的剪切强度出现最大值,分别为 17.48 MPa 和 17.23 MPa。说明加入 PEKC 对提高体系的拉伸剪切强度有很好的促进作用。

由图 5 可知,在丙烯酸酯体系中加入少量 PEKC 后,丙烯酸酯体系的断裂延长率逐渐上升,韧性逐渐提高。因此在受到拉伸剪切作用时,添加 PEKC 的丙烯酸酯体系可以更好地耗散能量,最终丙烯酸酯体系在室温、液氮环境下的剪切强度得以提升。与文献[17]结果也是一致的。当热塑性树脂含量较低时,热塑/热固共混树脂体系的反应诱导相分离会受到成核-增长相分离机制控制,形成海(富热固相)/岛(富热塑相)结构。热塑性树脂 PEKC(岛)分散在丙烯酸酯(海)中,“岛”的存在会

引发次级裂纹,从而体系抵抗裂纹扩展的能力增强。

另一方面,在液氮温度下,丙烯酸酯体系的脆性急剧上升,收缩严重,树脂强度一般会下降,极易与粘接基体表面发生脱粘。而由于添加 PEKC 的丙烯酸酯体系的固化收缩率降低,固化收缩得到改善,体系的线性热膨胀系数也有所降低。说明添加 PEKC 可以有效降低丙烯酸酯体系的收缩内应力,也有利于提高体系在液氮温度下的拉伸剪切强度。

3 结 论

(1) 使用酚酞基聚芳醚酮(PEKC)作为增韧剂制备了一种紫外光固化 PEKC/丙烯酸酯体系,具备良好的耐低温性能。PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系固化 5 s 后的凝胶率都在 80% 以上,可以实现有效快速固化。

(2) PEKC 的加入可以有效降低丙烯酸酯树脂体系的热膨胀系数和收缩率,PEKC 与丙烯酸酯质量比为 4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系的热膨胀系数为 $5.29 \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,体收缩率为 6.24%,线收缩率为 0.41%,相比未添加 PEKC 的丙烯酸酯体系都有明显降低。

(3) PEKC 与丙烯酸酯质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系的拉伸强度都在 20 MPa 以上。PEKC 与丙烯酸酯质量比为 3% 的 PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮温度下的拉伸剪切强度可达 17.48 MPa 和 17.23 MPa。

参考文献

[1] 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 P Z, DAI J T, JI B L, et al. Mechanical property of UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1186-1191 (in Chinese).
[2] 李学锋,江成,彭少贤,等. 碳纳米管/环氧丙烯酸酯紫外光固化涂层的制备及光阻隔性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 10-15.
LI X F, JIANG C, PENG S X, et al. Fabrication and wave shielding behavior of UV curing coating of carbon nanotubes/epoxy acrylate[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 10-15 (in Chinese).
[3] CHEN Y, ZHANG H, ZHU L, et al. Synthesis and characterization of acrylic modified epoxy prepolymers for UV-cura-

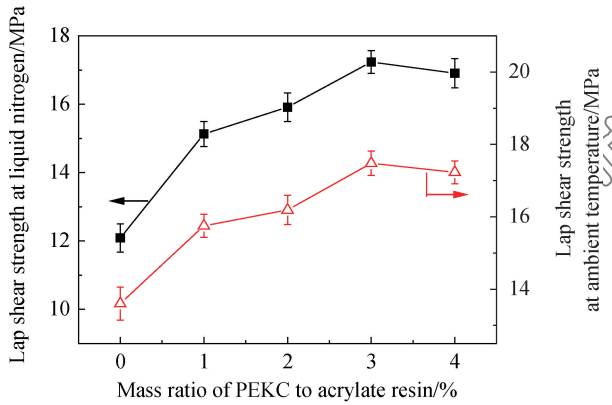


图 7 PEKC 与丙烯酸酯的质量比为 0~4% 的 PEKC/丙烯酸酯体系在室温和液氮温度下的剪切强度
Fig. 7 Lap shear strengths of PEKC/acrylate resin systems with 0—4% PEKC to acrylate resin mass ratio at room and liquid nitrogen temperature

- ble adhesives[J]. *Rare Metals*, 2011, 30(s1): 567-571.
- [4] 李镇江. UV固化聚氨酯/环氧丙烯酸酯胶粘剂的研制[D]. 绵阳:西南科技大学, 2013.
- LI Z J. Study of UV-curable polyurethane/epoxy acrylate adhesive[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2013 (in Chinese).
- [5] 冯浩, 曲春艳, 王德志, 等. PEK-C增韧环氧树脂的研究 I [J]. *化学与粘合*, 2016, 38(5): 346-348.
- FENG H, QU C Y, WANG D Z, et al. A study on the epoxy adhesive modified with poly(aryl ether ketone) I [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2016, 38(5): 346-348 (in Chinese).
- [6] LI J, CHEN P, YU Q, et al. Influence of cyanate content on the morphology and properties of epoxy resins with phenolphthalein poly(ether ketone)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(1): 598-608.
- [7] 魏善智, 宋彩雨, 孙明明, 等. 紫外光固化收缩率的研究进展[J]. *化学与粘合*, 2016, 38(5): 373-377.
- WEI S Z, SONG C Y, SUN M M, et al. The research progress in shrinkage of UV-curing[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2016, 38(5): 373-377 (in Chinese).
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.3—2006 塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics: Determination of tensile properties part 3: Test conditions for films and sheets: GB/T 1040.3—2006* [S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料): GB/T 7124—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. *Adhesives: Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies: GB/T 7124—2008* [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
- [10] 孙龙生, 杨继萍, 黄鹏程, 等. 含GMA的丙烯酸酯类胶粘剂的自由基-阳离子混杂光固化[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(9): 23-27.
- SUN L S, YANG J P, HUANG P C, et al. Free radical-cationic hybrid UV curing process of acrylate adhesives containing glycidyl methacrylate[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(9): 23-27 (in Chinese).
- [11] TAUBER A, SCHERZER T, WEI I, et al. UV curing of a pressure sensitive adhesive coating studied by real-time FTIR spectroscopy and laboratory scale curing experiments[J]. *Journal of Coatings Technology*, 2002, 74(927): 41-47.
- [12] CZECH Z, BUTWIN A, GLUCH U, et al. Influence of selected photoinitiators on important properties of photoreactive acrylic pressure-sensitive adhesives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(1): 118-123.
- [13] 杨传景. 紫外光固化环氧丙烯酸酯体系的增韧研究[D]. 广州:华南理工大学, 2011.
- YANG C J. Study on modifying flexibility of UV-curable epoxy acrylate system[D]. Guangzhou: South China University of Technology Guangzhou, 2011 (in Chinese).
- [14] KIM S, LEE S, LIM D, et al. Fabrication of optically clear acrylic pressure-sensitive adhesive by photo-polymerization: UV-curing behavior, adhesion performance, and optical properties[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2013, 27(20): 2177-2190.
- [15] LEE J G, SHIM G S, PARK J W, et al. Kinetic and mechanical properties of dual curable adhesives for display bonding process[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2016, 70: 249-259.
- [16] 沈志军, 张晖, 刘刚, 等. 纳米 Al_2O_3 及酚酞聚芳醚酮改性环氧复合材料性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 617-627.
- SHEN Z J, ZHANG H, LIU G, et al. Performance of epoxy matrix composites filled with nano- Al_2O_3 and phenolphthalein polyaryletherketone[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 617-627 (in Chinese).
- [17] ZHANG J, NIU H, ZHOU J, et al. Synergistic effects of PEK-C/VGCNF composite nanofibres on a trifunctional epoxy resin[J]. *Composites Science & Technology*, 2011, 71(8): 1060-1067.