

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.005

光固化碳纤维增强树脂基复合材料的研究^{*}

赵培仲,魏华凯,戴京涛,黄旭仁,胡芳友

(海军航空工程学院青岛校区航空机械系,山东青岛 266041)

摘要:通过改进光固化树脂的引发体系,实现了不透光碳纤维增强树脂基复合材料的快速光固化。将双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯和甲基丙烯酸丁酯混合构成互传聚合物网络,并以此为光固化复合材料树脂基体,研究了组分比例对碳纤维增强树脂基复合材料的拉伸性能的影响。研究发现,当双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯和甲基丙烯酸丁酯以 85/15 的质量比混合时,复合材料具有最好的拉伸性能。湿热环境会导致复合材料拉伸性能的明显下降,但是,甲基丙烯酸丁酯的引入可以提高复合材料的耐湿热性能。当其质量分数为 25% 时,湿热处理后拉伸性能的下降最小。

关键词:光固化;碳纤维增强复合材料;互穿聚合物网络;环氧树脂;湿热老化

中图分类号: TB115, V258 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0026-05

Study on Carbon Fiber Reinforced Resin Matrix Composites Cured by UV Radiation

Zhao Peizhong, Wei Huakai, Dai Jingtao, Huang Xuren, Hu Fangyou

(Department of Aeronautical and Mechanical Engineering, Qingdao Branch, Naval Academy of Aeronautical Engineering, Qingdao 266041, China)

Abstract : The resin matrix composites reinforced with opaque carbon fiber were cured quickly by UV radiation by modifying the initiation system. The bis[(3,4-epoxycyclohexyl)methyl] adipate and butyl methacrylate were blended as interpenetrating polymer network(IPN). As resin matrix, the effect of composition of IPN system on the tensile property was investigated. According to the results, when the weight ratio of bis[(3,4-epoxycyclohexyl)methyl] adipate and butyl methacrylate is 85 / 15, the composite has the best tensile property. The hydrothermal treatment can lead to the obvious decrease of the tensile property. Incorporation of butyl methacrylate can enhance the composites' resistance of hydrothermal treatment. When the mass fraction of the butyl methacrylate is 25%, the decrease of the tensile property of the composites is the least.

Keywords : UV curing ; carbon fiber reinforced composite ; interpenetrating polymer network ; epoxy ; hydrothermal aging

光固化复合材料是由可以通过紫外光辐照固化的树脂基体和增强体复合而成的材料,属于树脂基复合材料。树脂基复合材料具有比强度、比模量高,耐腐蚀,可设计性强等优点,在航空航天、石油化工以及医用材料等领域已经得到很好的应用^[1-2]。目前的树脂基复合材料基本上都是采用传统的热固化方式生产制造的,热压罐就是最常用的固化成型设备^[3]。热固化耗能大,固化时间较长,生产成本低。光固化则可以在室温,甚至更低的温度下实现快速固化,能耗低,无污染,而且树脂具有适时固化的特点^[4-6]。因此,如果将光固化引入到复合材料的制备中,将能够大大降低生产成本,提高生产效率,而且对于目前逐渐兴起的 3D 打印具有重要的意义。

目前,对于紫外光辐照固化的纤维增强复合材料的研究还较少。关于光固化树脂基复合材料的研究在牙科材料中应用的较多。牙科材料的增强相通常是颗粒或粉末,很少用纤维增强^[7]。然而,在航空

航天等工程应用领域中,纤维增强树脂基复合材料的应用非常广泛。文献[8]中的光固化纤维增强树脂基复合材料的研究主要是能够透光的玻璃纤维增强复合材料。而且,在固化过程中,为了更好地实现复合材料的固化,通常采用多方位、长时间的辐照或逐层辐照固化^[9-11]。由于不透光的原因,目前关于碳纤维增强树脂基复合材料的光固化还鲜有报道。笔者通过对光固化树脂的引发体系进行改进,实现了树脂的自蔓延固化,并以此为基础研究了光固化碳纤维增强树脂基复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

脂环族环氧树脂双[(3,4-环氧环己基)甲基]己二酸酯(T26树脂):江苏泰州泰特尔化工有限公司

^{*} 中国博士后科学基金项目(20010491882,2012T50875)

联系人:赵培仲,博士,讲师,研究方向为飞机结构损伤修理技术

收稿日期:2015-06-29

司;

阳离子光引发剂 820(二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐):姜堰市嘉晟科技有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):上海国药集团;

甲基丙烯酸丁酯(BMA):天津博大化工有限公司;

3K 碳纤维平纹布:宜兴鼎峰碳纤维织造有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高压汞灯:1 000 W,上海煜业电光源制造有限公司;

热分析仪:STA 449C 型,德国 Netzsch 公司;

数显恒温水浴箱:HH-1 型,常州华普达教学仪器有限公司;

电子万能拉力试验机:WDW-1 型,济南泰思特仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先根据设计比例调配复合材料的基体树脂,其中将 T26 树脂和 BMA 混合用来制备互穿聚合物网络基体,具体比例如表 1 所示。采用湿铺法,依次刮涂树脂,铺设裁剪好的 3K 碳纤维平纹布,重复上述操作直至铺设到第 3 层后,置于高压汞灯下辐照 30 min,灯和试样的垂直距离为 150 mm。与表 1 中树脂基体的配方相对应,分别标记光固化树脂基复合材料试样为 ZTF1, ZTF2 等。将试样裁成 20 mm×140 mm 的矩形,厚度在 3.6~4.2 mm 之间。

表 1 光固化碳纤维增强树脂基复合材料树脂基体的组成

试样编号	树脂基体编号	T26 树脂 / %	BMA / %
ZTF1	IPN1	90	10
ZTF2	IPN 2	85	15
ZTF3	IPN 3	80	20
ZTF4	IPN 4	75	25
ZTF5	R1	100	0

注: BPO 的用量为 T26 树脂和 BMA 总质量的 2%,引发剂 820 的用量为 T26 树脂和 BMA 总质量的 3%。

1.4 性能测试

(1) 树脂基体的差示扫描量热(DSC)分析。

采用热分析仪测试光固化碳纤维增强树脂基复合材料树脂基体的玻璃化转变温度(T_g),采用粉末样品,升温速率为 10℃/min,选用氮气氛围,气体流速为 20 mL/min。

(2) 拉伸性能测试。

首先对试样进行湿热处理。将光固化后的试样浸入恒温水浴箱中,保持温度 98℃,保持 7 d 后,

取出烘干。采用电子万能拉力试验机在室温下测试湿热老化前后试样的拉伸性能,拉伸速率 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 光固化碳纤维增强树脂基复合材料树脂基体的 DSC 分析

在紫外光辐照下,引发剂 820 吸收光能分解引发 T26 树脂的固化反应, T26 树脂的固化反应属于放热反应。反应热和紫外光辐照引起的树脂温度升高,共同作用促使热引发剂 BPO 分解。引发剂 BPO 的分解产生自由基引发 BMA 的聚合反应,同时, BPO 产生的自由基还可以诱发引发剂 820 的分解,进而在没有紫外光辐照的情况下引发 T26 树脂的固化。BMA 的聚合反应也是放热反应,反应放热又可以进一步促进 BPO 的分解,从而引发固化连锁反应。因此, T26 树脂从紫外光辐照引发表层开始固化,逐渐地向内部蔓延,最终完成全部固化。

通过 DSC 测试可以得到固化树脂的 T_g 。 T_g 是高聚物从玻璃态到高弹态转变的温度,达到 T_g 后,原本处于“冻结”状态的链段运动开始解冻,大分子构象开始变化^[12]。图 1 是光固化碳纤维增强树脂基复合材料树脂基体的 DSC 曲线,由图 1 可以看出, DSC 曲线中的玻璃化转变都是单一的转变峰,说明两组分具有较好的相容性。单一脂环族环氧树脂 R1 的 T_g 是 249.6℃, IPN1, IPN2, IPN3, IPN4 树脂的 T_g 分别为 220.1, 214.3, 210.8, 208.3℃,随着 BMA 含量的增加, IPN 树脂的 T_g 呈现下降的趋势。说明 BMA 含量的增加使得大分子链段的运动变得相对容易。同时, IPN 树脂基体的 T_g 都在 200℃ 以上,说明光固化复合材料具有较好的固化程度。

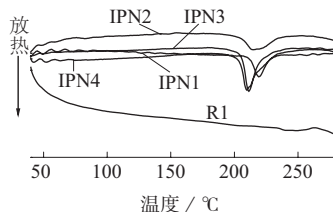


图 1 光固化碳纤维增强树脂基复合材料树脂基体的 DSC 曲线

2.2 树脂基体组成对光固化碳纤维增强树脂基复合材料拉伸性能的影响

图 2 是树脂基体组成对光固化碳纤维增强树脂基复合材料拉伸性能的影响。由图 2 可以看出,以 IPN2 为基体的光固化复合材料 ZTF2 具有最好的拉伸性能。这是由于此时 IPN2 中脂环族环氧树

脂 T26 树脂和 BMA 聚合后,两组分大分子链之间的相互贯穿缠结更充分,能够获得更好的相容性。在图 1 的 DSC 曲线中,IPN2 的玻璃化转变区域相对较宽,也说明了这一点。IPN2 树脂基体对应的 BMA 质量分数为 15%。总体而言,随着 BMA 组分含量的增加,其它试样的拉伸性能呈逐渐下降的趋势。这主要是由于聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 的强度较低,属于增韧的软组分^[13]。

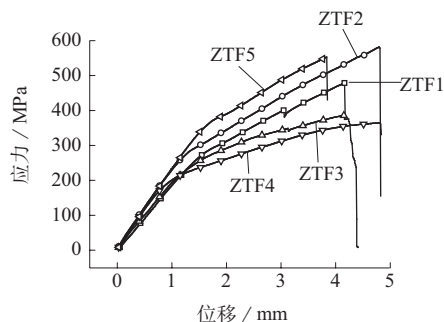


图2 树脂基体组成对光固化碳纤维增强树脂基复合材料拉伸性能的影响

由图 2 可以看出,拉伸曲线都表现出明显的弹性特点,存在明显的弹性形变和塑性形变阶段,这主要是由于基体树脂的性能引起的。将没有引入 PBMA 的复合材料 ZTF5 和 IPN 系列复合材料对比可以发现,IPN 系列复合材料开始发生塑性变形所对应的应力和变形位移明显低于单一脂环族环氧树脂的复合材料,说明引入增韧相 BMA 后,树脂基体的塑性变形能力得到了提高,但是,弹性变形的极限降低了。在弹性变形阶段,拉伸曲线的斜率比较接近,表明它们的弹性模量比较接近。说明引入增韧相后,对于复合材料弹性模量的影响并不大。

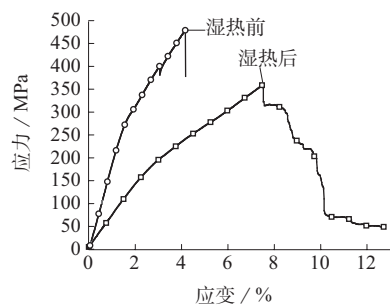
2.3 湿热老化对光固化碳纤维增强树脂基复合材料拉伸性能的影响

图 3 是光固化碳纤维增强树脂基复合材料湿热老化前后的拉伸性能对比。

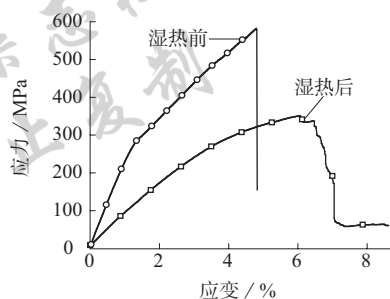
在湿热条件下,水分子进入到基体树脂中产生溶胀作用,使树脂基体塑化,强度降低。碳纤维本身基本不吸收水分^[14-15],在湿热条件下,碳纤维的尺寸基本不变,而树脂基体的体积则会因为溶胀而增大。这将导致树脂基体和纤维之间的不匹配,诱发纤维和基体之间界面产生剪切应力,降低界面性能,导致复合材料的拉伸性能下降。

从图 3 可以发现,湿热前的断裂基本都是脆断,而湿热后,基本都是分层破坏,拉伸曲线出现较长一段载荷下降的过程。从拉伸实验的过程看,这一过

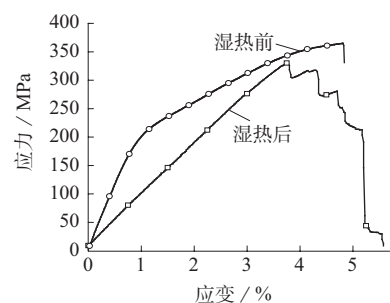
程对应复合材料层间破坏的过程。从图 3 还可以发现,经湿热处理后,复合材料的拉伸性能都出现明显下降。图 3d 中光固化复合材料试样 ZFT4 的拉伸应力下降相对较小,湿热前后分别为 385 MPa 和 338 MPa。这可能是由于 PBMA 具有较好的耐水性^[16],而 ZFT4 的基体树脂配方中 BMA 的质量分数较高,达到 25%。



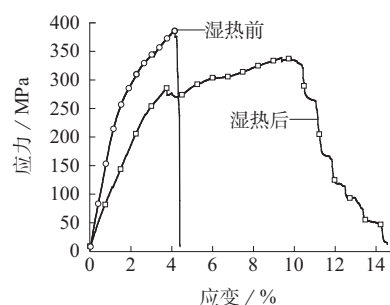
(a)



(b)



(c)

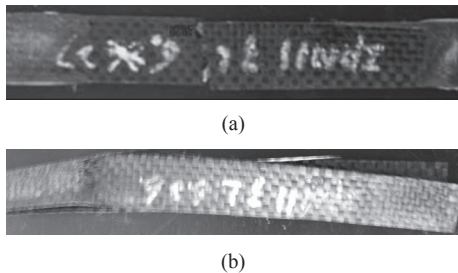


(d)

a—ZTF1 ; b—ZTF2 ; c—ZTF3 ; d—ZTF4

图3 光固化碳纤维增强树脂基复合材料湿热前后的拉伸曲线对比

图4是光固化碳纤维增强树脂基复合材料典型的湿热前后拉伸破坏模式。在湿热老化之前,主要是断裂破坏。湿热后复合材料的拉伸破坏模式主要是分层破坏,说明湿热老化后,树脂基体性能下降,层间剪切强度下降。



a—湿热老化前脆断破坏;b—湿热老化后分层破坏

图4 碳纤维增强树脂基复合材料湿热老化前后的拉伸破坏模式

3 结论

(1) 在传统阳离子光固化 T26 树脂中引入 BPO 后,在紫外光的辐照下,可以实现树脂的自蔓延固化,进而实现大厚度树脂或不透光树脂基复合材料,如碳纤维增强树脂基复合材料的快速光固化。光固化碳纤维增强树脂基复合材料的树脂基体可以是单一的脂环族环氧树脂,也可以是多种树脂的共混物。树脂的共混可以用来改善复合材料基体的性能,对获得综合性能优异的复合材料很有意义,同时有助于研发适合不同性能要求的复合材料。

(2) 通过在 T26 树脂中引入 BMA 构成 IPN,作为光固化碳纤维增强树脂基复合材料的基体。当 BMA 质量分数为 15% 时,IPN 中两组分的相容性较好,复合材料具有最好的拉伸性能。

(3) 湿热老化使得复合材料树脂基体的性能明显下降,导致复合材料的拉伸性能下降。但是,由于 PBMA 具有较好的耐水性,当 BMA 质量分数为 25% 时,复合材料湿热老化后的性能下降明显减小,耐湿热性能得到提高。

参考文献

- [1] Shamsuddoha M, Islam M M, Aravinthan T, et al. Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs[J]. *Composite Structures*, 2013, 100:40–54.
- [2] 赵培仲,戴京涛,吉伯林,等. 玻璃纤维布/EP-PBMA 树脂光固化复合材料的力学性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(5):1 186–1 191.
Zhao Peizhong, Dai Jingtao, Ji Bolin, et al. Mechanical property of the UV curable glass fiber fabric/EP-PBMA resin composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5):1 186–1 191.
- [3] 陈祥宝,张宝艳,李斌太. 低温固化高性能复合材料技术[J]. *材料工程*, 2011(1): 1–6.
- [4] Chen Xiangbao, Zhang Baoyan, Li Bintai. Low temperature cure high performance composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(1): 1–6.
- [5] Yagci Y, Jockusch S, Turro N J. Photoinitiated polymerization:Advances, challenges, and opportunities[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15):6 245–6 260.
- [6] 赵培仲,魏华凯,胡芳友,等. 紫外红外共同固化环氧树脂的固化行为[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(1):76–80.
Zhao Peizhong, Wei Huakai, Hu Fangyou, et al. Curing behavior of epoxy resin cured by ultraviolet and infrared irradiation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(1):76–80.
- [7] Golaz B, Michaud V, Leterrier Y, et al. UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin[J]. *Polymer*, 2012, 53(10):2 038–2 048.
- [8] 黄旭仁,胡芳友,赵培仲. 加载速率对复合材料粘接修理金属结构力学性能的影响研究[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2):220–225.
Huang Xuren, Hu Fangyou, Zhao Peizhong. Loading rate effect on mechanical property of metallic structure repaired with bonded composite patch[J]. *Acta Matriae Compositae Sinica*, 2013, 30(2):220–225.
- [9] 还大军,刘博,李勇,等. 紫外固化环氧树脂复合材料及其修补性能研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2014, 46(4):638–645.
Huan Dajun, Liu Bo, Li Yong, et al. Mechanical properties and repairing performance of UV-curing epoxy composite[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2014, 46(4):638–645.
- [10] Zhao Peizhong, Hu Fangyou, Huang Xuren. Composite repair to aluminum alloy plate by photoinitiated and thermal curing[J]. *Journal of Composite Materials*, 2013, 47(9):1 179–1 184.
- [11] Li Guoqiang, Ghebreyesus A. Fast repair of damaged RC beams using UV curing FRP composites[J]. *Composite Structure*, 2006, 72:105–110.
- [12] Peck J A, Li Guoqiang, Pang Su-Seng, et al. Light intensity effect on UV cured FRP coupled composite pipe joints[J]. *Composite Structures*, 2004, 64:539–546.
- [13] 董炎明,熊晓鹏,郑薇,等. 高分子研究方法[M]. 北京:中国石化出版社, 2011.
Dong Yanming, Xiong Xiaopeng, Zheng Wei, et al. Study methods of polymer [M]. Beijing:China Petrochemical Press, 2011.
- [14] 陈健,杨云峰. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(5):45–49.
Chen Jian, Yang Yunfeng. Research progress in toughening and modifying of epoxy resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(5):45–49.
- [15] 张利军,肇研,罗云烽,等. 湿热循环对 CCF300/QY8911 复合材料界面性能的影响[J]. *材料工程*, 2012(2):25–29.
Zhang Lijun, Zhao Yan, Luo Yunfeng, et al. On the interfacial

properties of CCF300 / QY8911 composite with cyclical hydrothermal treatments[J]. Journal of Materials Engineering, 2012 (2):25-29.

- [15] Keller M W, Jellison B D, Ellison T. Moisture effects on the thermal and creep performance of carbon fiber / epoxy composites for structural pipeline repair[J]. Composites: Part B, 2013,

45:1 173-1 180.

- [16] 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.

2022 年全球热塑性弹性体市场规模将达 197.6 亿美元

美市场研究公司 Grand View Research(简称 GVR)最新发布的研究报告显示,预计 2022 年全球热塑性弹性体(TPE)市场规模有望达到 197.6 亿美元。TPE 如热塑性聚氨酯(PUR-T)和 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)将替代三元乙丙橡胶(EPDM)在建筑材料中的应用,未来七年内有望带动 TPE 的需求。(工程塑料网)

生物基再生塑料推动绿色经济发展

生物基塑料是指利用可再生的生物质资源加工生产的高分子聚合物及其制品,包括生物基合成材料、生物基再生纤维等。

当前,发展生物基塑料具有重要意义。第一,解决传统石化材料使用不当造成的环境问题。通过农用地膜、包装日用材料等方面的应用示范,解决废弃塑料引起的白色污染;第二,降低我国工业对石油资源的过度依赖并节能减排,促进石化材料产业结构调整,形成新的绿色经济增长点,促进经济发展。

目前,我国再生纤维、有机酸、化工醇、氨基酸、淀粉基热塑性塑料、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等生物基材料总产量约 550 万 t。生物基塑料产业已经从中试阶段逐渐走向工业化规模化,产业初具规模。

国家对生物基塑料的支持力度逐渐加大,先后出台了《生物基材料产业科技发展“十二五”专项规划》、《现代生物制造科技发展专项规划》等,以及现代生物制造科技专项生物基材料科技专项、生物基材料重大工程专项、关键技术标准研究国家公益专项等。

生物基塑料产业目前还存在很多问题。技术方面,在关键原材料和核心菌种,合成、加工与应用共性关键技术,天然高分子热塑加工关键技术,可控降解技术、生命周期评价等基础研究上仍不够深入。行业发展方面,还存在产业规模小、成本高,竞争力弱,标准体系不完善,关键标准缺失,产业链、产业集群尚未有效形成,缺乏在企业层面可操作的鼓励政策或措施,专业人才紧缺等问题。

目前,生物基塑料主要应用于包装薄膜、食品包装盒、酒店一次性用品、医药包装托盘、地膜、育苗钵、苗床、PLA 注塑制品等。另外,PLA 在吹膜上的缺陷众所周知,但是在纸张淋膜上却取得了一定的突破,尽管在加工工艺上与传统聚乙烯淋膜存在巨大差异,且制品耐热性能受到一些质疑,但因为纸张淋膜能使纸杯实现 100% 生物降解,因而获取了部分市场份额。(再生资源信息网)

塑料加工行业受冲击严重,需加强创新力

当前,受国内外宏观经济的影响,塑料加工行业出现了公司转行或倒闭、市场萎缩等新问题。

中国塑料加工工业协会常务副理事长曹俭指出,在全球经济一体化格局下,国外相关企业加快了进入我国市场的步伐,对我国民族工业的冲击非常大,需要引起高度重视并加以积极应对。

中国塑料加工工业协会常务副理事长分享了塑料制品行业上半年的统计数据。2015 年 1~6 月,汇总统计 7140 个企业的塑料制品产量为 3 480.74 万 t,同比增长仅为 1.46%。塑料制品行业规模以上企业累计出口交货值 1 062.57 亿元。海关总署的统计数据显示,全国塑料制品累计出口量为 799.85 万 t,比上年同期增长了 4.7%;出口额 292.55 亿美元,比上年同期增长了 3.53%。

业内公司存在转行或倒闭、市场萎缩等问题,且多个重要产区首次出现负增长。增速放缓之快确实惊人。我国 2011 年塑料制品产量增速为 22.35%;2012 年下降为 8.99%;2013 年为 8.02%;2014 年增速为 7.44%。

副理事长表示,在经济增速换挡期,结构调整的阵痛期,刺激政策的消化期,要靠科技创新、管理创新,提升效能,走生态文明发展的现代化工业发展道路。2015 年仍然是很艰难的一年,在这种情况下就更加需要我们的企业,认真研究调整产品结构,转变生产方式,不断研究完善应用领域,研究市场方向,不断扩大产品应用范围和替代能力,以更有效地提高企业发展能力。(环球塑化网)

法国生物基塑料包装获法律支持

近日,法国议会通过了关于能源过渡和绿色增长的法律。新法律除了减少核能在法国能源结构中的比例之外,还包含与可再生能源和塑料包装有关的立法建议。

例如,到 2030 年可再生能源增长 40% 以及到 2030 年二氧化碳减排 40%;用于包装水果和蔬菜的轻量级包装袋于 2017 年 1 月 1 日开始必须以生物基材料制成;此外,用于商业邮件的塑料包装也将在同一时间以相同的标准执行。

作为全球范围内最具代表性的生物塑料行业贸易团体,欧洲生物塑料协会对法国近日率先出台的一系列以支持生物基塑料包装为主的新法律表示支持。

协会主席表示,法国已经率先迈出了第一步,以负责任的态度应对塑料原料的消费,并将废旧材料视作一种宝贵的资源。在未来的几年里生物塑料必将对环境保护和经济增长作出卓越的贡献。(色母粒网)