

祝保林 编著

氰酸酯树脂性能研究



科学出版社

氰酸酯树脂性能研究

祝保林 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以国内大量氰酸酯树脂研究方面的文献为基础,参考国内外相关资料,重点阐述氰酸酯树脂的发展、应用、研究现状、合成方法、结构与性能、固化反应、动力学行为及无机填充改性。全书共七章,包括绪论、氰酸酯树脂的发展、应用及表征、氰酸酯的合成、氰酸酯的结构与性能、氰酸酯的固化反应、晶须改性氰酸酯树脂、微、纳米粒子改性氰酸酯树脂。

本书可作为材料科学与工程相关研究领域的基础性资料,也可供相关专业的本科生和研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

氰酸酯树脂性能研究/祝保林编著. —北京:科学出版社, 2016.9

ISBN 978-7-03-050062-5

I. ①氰… II. ①祝… III. ①树脂-性能分析 IV. ①TQ351.01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 233911 号

责任编辑:祝 洁 罗 娟/责任校对:李 影

责任印制:徐晓晨/封面设计:红叶图文

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年9月第一版 开本:720×1000 B5

2016年9月第一次印刷 印张:17 5/8

字数:355 000

定价:90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

氰酸酯树脂(cyanate ester resin, CE)是继环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI)之后出现的一种新的高性能热固性树脂,其研究领域,当前已形成了一门“氰酸酯化学”学科。

CE 不仅具有优异的理化性能,还具有良好的工艺性,可与多种热塑性树脂、橡胶弹性体共混,也可与 EP 或 BMI 共聚,从而满足应用方面的不同要求。在工艺性方面,CE 可灵活地适应多种成型工艺。与 EP 和 BMI 相比,CE 的力学性能与两者相当,耐热性略低于 BMI,但高于 EP,耐候性优于 EP 和 BMI。因此,CE 既综合了 EP 与 BMI 的优点,又在某些理化性能及工艺性等方面超过了它们。正是这些独特的优势,使 CE 在航空航天、电子工业、胶黏剂制造、阻燃材料、光学材料、医用材料等领域得到了广泛应用。

国外不仅对 CE 的开发起步较早,而且研究力度较大。20 世纪 70 年代,就已实现了氰酸酯的商品化及在印刷线路板中的应用。但对 CE 固化机理不甚明了,又导致其在应用方面有所停滞。1986 年,Ciba 公司的 Shimp 首先发现了 CE 固化的高效催化剂,解决了 CE 单体的聚合问题,并明晰了其聚合机理,从而为 CE 及其复合材料的研究和应用奠定了理论基础。到目前为止,国外不仅掌握了大量不同结构氰酸酯的合成技术,而且部分产品已实现了工业化生产。

我国对 CE 的研究起步较晚,20 世纪 90 年代中期才有相关领域的介绍性报道。经过 20 多年的发展,目前已接近国外研究水平。当前,CE 及其复合材料的研究单位有北京航空材料研究院、西北工业大学、西北大学、哈尔滨理工大学、华南理工大学、哈尔滨工程大学、浙江大学、同济大学和渭南师范学院等 10 多家研究机构。在生产方面,能够生产氰酸酯单体的单位除了中国航空工业集团公司济南特种结构研究所(中航第 637 研究所),还有西北工业大学、山东济南 621 厂、上海慧峰科贸有限公司、上海雅本化学公司、上海仰天生物科技公司、浙江盛达生物化工有限公司、浙江上虞生物化工有限公司、中国科学院成都有机化学研究所、北京玻璃钢研究设计院和北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室等。在 CE 改性方面,不仅涉及热固性树脂、热塑性树脂、含不饱和双键化合物、橡胶弹性体、纤维和晶须等研究领域,而且在应用方面也取得了许多卓有成效的成果。但与发达国家相比,仍然有许多不足。为此,为了在我国更广泛地开展 CE 的基础研究和应用开发,也为了更进一步将 CE 研究推向新的高潮,课题组组织人员编写了这本专著。

《氰酸酯树脂性能研究》一书以国内大量 CE 研究方面的学位论文和期刊论文为基础,参考国外相关研究资料,主要介绍了氰酸酯树脂的发展、应用、研究现状、合成方法、结构与性能、固化反应、动力学行为及无机填充改性。后继课题组正在编著第二本专著《氰酸酯树脂应用研究》。

在编写本书过程中,承蒙渭南师范学院丁德科教授、王君龙教授、浙江大学梁国正教授等审阅初稿,提出了许多宝贵意见。梁国正教授的科研团队在编著过程中提供了许多数据及技术支持,在此表示衷心感谢!特别要提到的是国内多年来在 CE 及其复合材料方面的研究者,正是他们的工作为本书的编写提供了基础资料。

由于 CE 发展迅猛,内容极为丰富,在国内仍处于起步研究阶段,加之编者视野所限,书中难免出现一些纰漏,敬请学者同仁批评指正!

编 者

2016 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 材料的简单分类	1
1.1.1 复合材料简介	2
1.1.2 复合材料界面性能和结构的表征	3
1.1.3 氰酸酯树脂基复合材料	5
1.2 热固性树脂的特性	6
1.3 聚合物改性的增韧机理	11
1.3.1 早期定性的增韧机理	11
1.3.2 增韧机理的分类化和模型化	13
1.3.3 增韧机理的微观化和定量化	16
1.4 聚合物改性的相结构和相分离	17
1.4.1 相分离的基本理论	17
1.4.2 反应诱导相分离	18
1.4.3 经典的相分离模型	21
参考文献	23
第 2 章 氰酸酯树脂的发展、应用及表征	29
2.1 氰酸酯树脂的产生和发展	29
2.1.1 氰酸酯树脂的产生	29
2.1.2 氰酸酯树脂的发展	30
2.1.3 氰酸酯单体的性能	32
2.2 氰酸酯树脂的应用	37
2.2.1 在改性剂方面的应用	37
2.2.2 在雷达罩中的应用	37
2.2.3 在宇航结构部件中的应用	38
2.2.4 在高性能印刷电路板中的应用	39
2.2.5 在隐身材料中的应用	39
2.2.6 在人造卫星上的应用	40
2.2.7 在耐高温有机胶黏剂方面的应用	41
2.2.8 在阻燃材料方面的应用	43

2.2.9 氰酸酯树脂在电子封装领域的应用	44
2.2.10 在其他方面的应用	44
2.3 表征手段及其分析方法	45
2.3.1 参考实验仪器及型号	45
2.3.2 性能表征方法	46
2.3.3 测试结果的分析方法	48
参考文献	59
第3章 氰酸酯的合成	64
3.1 氰酸酯合成概述	64
3.2 卤化氰-酚合成法及其改进	67
3.2.1 传统卤化氰-酚合成法	67
3.2.2 反应介质的选择	68
3.2.3 卤化氰-酚合成法的反应机理	68
3.2.4 改进的卤化氰-酚合成法	70
3.2.5 提高纯度和收率的改进途径	72
3.3 防护保护及废液处理	73
3.3.1 防护保护措施	73
3.3.2 实验用器皿的处理	74
3.3.3 废液的处理方法	74
3.3.4 废液毒性的检验	75
3.4 国内外氰酸酯工业合成的现状	76
3.5 合成实例	78
3.5.1 卤化氰-酚合成法制备双酚 A 氰酸酯	78
3.5.2 改进卤化氰-酚合成法制备双酚 A 氰酸酯	80
3.5.3 卤化氰-酚合成法制备酚醛型氰酸酯	84
3.5.4 改进卤化氰-酚合成法制备酚醛型氰酸酯	87
参考文献	93
第4章 氰酸酯的结构与性能	96
4.1 不同种类氰酸酯的结构与性能	96
4.1.1 饱和脂肪烃主链氰酸酯	96
4.1.2 芳烃主链氰酸酯	97
4.1.3 氰酸酯化高聚物	100
4.2 国外商品化氰酸酯的结构与性能	100
4.2.1 Arocy™ 系列产品	100
4.2.2 重要氰酸酯的单体及性能	102

4.2.3 酚醛型氰酸酯	108
4.3 国产氰酸酯的结构与性能	111
4.3.1 慧峰系列产品的结构及分子量	111
4.3.2 慧峰系列产品的热性能	112
4.3.3 慧峰系列产品的吸湿性能	113
4.3.4 慧峰系列产品的介电性能	114
4.3.5 慧峰系列产品的力学性能	115
4.3.6 慧峰系列产品的燃烧性能	116
4.3.7 氰酸酯预聚体的基本性能	117
4.4 氰酸酯的性能特征	118
4.4.1 工艺性能	118
4.4.2 力学性能	118
4.4.3 耐热性——热稳定性和耐燃烧性能	119
4.4.4 耐湿热性能	120
4.4.5 EP 树脂及已商品化 CE 改性产品介电性能比较	121
4.4.6 新型热固性玻璃布压层极复合体系的介电性能比较	122
4.4.7 耐腐蚀性能	122
4.4.8 化学反应性能	123
4.5 氰酸酯树脂的固化反应动力学	124
4.5.1 表观活化能	124
4.5.2 单体的转化率与玻璃化转变温度(T_g)的关系	126
4.5.3 催化剂对复合体系介电性能的影响	128
4.6 氰酸酯树脂的反应特性	128
4.6.1 氰酸酯树脂单体可能发生的反应	128
4.6.2 氰酸酯树脂固化工艺的确定	129
参考文献	130
第 5 章 氰酸酯的固化反应	133
5.1 自催化固化反应	133
5.1.1 Simon 三聚固化反应机理	133
5.1.2 自催化固化反应动力学	135
5.1.3 固化反应的活性中间体	137
5.2 活泼氢化合物催化固化反应	138
5.2.1 固化动力学特性	138
5.2.2 不同类型酚对固化反应及固化物性能的影响	138
5.2.3 壬基酚含量对转化率和固化度的影响	139

5.2.4	壬基酚含量对固化物性能的影响	140
5.2.5	壬基酚在不同温度点下对介电性能的影响	140
5.3	过渡金属有机化合物催化固化反应	141
5.3.1	反应机理	141
5.3.2	反应动力学方程式	142
5.3.3	金属离子及负离子对固化反应的催化作用	143
5.3.4	环烷酸钴对 BCE 固化催化作用	145
5.3.5	动力学方程的拟合	146
5.4	协同催化固化反应	147
5.4.1	微观作用机理	147
5.4.2	主催化剂对酚改性 CE 体系性能的影响	149
5.4.3	动力学参数	150
5.4.4	协同催化动力学方程的拟合	151
5.5	高效固化催化剂的研究进展	152
5.5.1	紫外光激活催化剂	153
5.5.2	有机锡化合物催化剂	154
5.5.3	DBTDL 催化作用及固化反应动力学	156
5.5.4	DBTDL 催化生成反应及固化反应机理	159
5.5.5	有机锡催化氰酸树脂的性能	163
5.6	固化反应的影响因素	165
5.6.1	CE 纯度对固化特性及性能的影响	165
5.6.2	体物理形态对 CE 固化的影响	166
5.6.3	副反应的影响	166
5.7	热分解及其机理	168
5.7.1	裂解产物分析和含量	168
5.7.2	裂解温度的影响	168
5.7.3	CE 的裂解机理	169
	参考文献	170
第 6 章	晶须改性氰酸酯树脂	173
6.1	研究概况	174
6.1.1	用于高分子材料	174
6.1.2	用于功能复合材料	174
6.2	基础研究部分	176
6.2.1	晶须对 CE 反应性的影响	176
6.2.2	晶须表面处理对体系性能的影响	178

6.2.3	晶须对制备工艺和固化工艺的影响	179
6.2.4	晶须对成型加工工艺的影响	180
6.3	BADCy/E-51/AlBw 的性能	181
6.3.1	晶须含量对力学性能的影响	181
6.3.2	晶须含量对耐热性能的影响	182
6.3.3	冲击断口微观形貌	182
6.4	BADCy/EW100/AlBw 的性能	183
6.4.1	晶须对复合材料力学性能的影响	183
6.4.2	晶须对复合材料耐湿热性的影响	185
6.5	ZnO 对氰酸酯树脂的改性	186
6.5.1	ZnO 晶须对复合材料性能的影响	187
6.5.2	ZnO 晶须增强复合材料的机理	188
6.5.3	改性氧化锌晶须的红外光谱分析	189
6.5.4	氰酸酯树脂复合材料的导热性能	190
6.5.5	氰酸酯树脂复合材料的体积电阻率	192
6.5.6	氰酸酯树脂复合材料的热性能	193
6.5.7	氰酸酯复合材料的断面形貌分析	194
6.6	三种晶须改性 CE 复合材料的性能比较	194
6.6.1	晶须改性 BADCy/E51 的力学性能比较	195
6.6.2	晶须改性 BADCy/E51 的耐湿热性能比较	196
6.6.3	BADCy/E51/EW100/AlBw 的力学性能	196
6.6.4	BADCy/E51/EW100/AlBw 的耐湿热性能	197
6.6.5	BADCy/E51/EW100/AlBw 微观形貌分析	198
	参考文献	199
第 7 章	微、纳米粒子改性氰酸酯树脂	202
7.1	纳米 SiO ₂ 对氰酸酯树脂的改性	203
7.1.1	纳米二氧化硅/氰酸酯树脂复合材料的固化动力学	204
7.1.2	SiO ₂ 的表面有机化处理	208
7.1.3	纳米 SiO ₂ /CE 复合材料的静态力学性能	214
7.1.4	纳米 SiO ₂ /CE 复合材料的动态力学性能	218
7.1.5	纳米 SiO ₂ /CE 复合材料的耐热及摩擦性能	221
7.2	纳米 SiC 对氰酸酯树脂的改性	225
7.2.1	表面未经处理的 SiC 纳米粒子改性 CE	225
7.2.2	表面经硅烷偶联剂有机化处理的 SiC 纳米粒子改性 CE	228
7.3	纳米 TiO ₂ 对氰酸酯树脂的改性	235

7.3.1	溶胶-凝胶法制备 TiO_2 及粒子的表征	235
7.3.2	钽掺杂二氧化钛对复合材料性能的影响	245
7.4	其他微、纳米粒子对氰酸酯树脂的改性	263
7.4.1	纳米 Si_3N_4 粒子改性氰酸酯树脂	263
7.4.2	CaCO_3 对 CE 及 CE/EP 基体的改性研究	266
参考文献		268

第 1 章 绪 论

氰酸酯树脂(cyanate ester resin, CE)是继环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI)之后出现的一种新的高性能热固性树脂。其力学性能与 EP 和 BMI 相当,耐热性低于 BMI 高于 EP,但吸水性能、介电性能、高温下的稳定性、湿热稳定性等优于 EP 和 BMI。同时,CE 还具有良好的加工性,可与多种热塑性塑料共混,也可与 EP 或 BMI 反应或共混,满足人们对材料性能及工艺性的不同要求,可灵活地适应多种成型工艺,如模压、热压罐、纤维缠绕、手糊成型及树脂传递模塑(RTM)等。因此,CE 综合了 EP 与 BMI 的优点,并在介电性能、某些力学性能及工艺性等方面超过了它们。正是由于这些独特的优势,使 CE 成为航空航天和其他高技术领域必不可少的材料之一。

1.1 材料的简单分类

材料是现代科学和工业发展的基础。材料的使用和发展是人类进步的标志,材料也是现代文明的重要物质基础,因此各先进工业国家都对材料给予足够的重视。研究和开发高性能且具有特种特性又有实用价值的新材料,已成为当今材料科学领域的研究热点。

目前世界范围内发现的传统材料已有几十万种,而新材料的品种正以每年大约 5%的速度在增长。从 1950 年到现在,已知的化合物从 200 万种增至 1000 多万种,而且还在以每年 25 万种的速度递增,其中相当一部分有发展成为新材料的潜力。

世界各国对材料的分类不尽相同,但就大的类别来说,可分为金属材料、非金属材料、合成材料、复合材料和功能材料等五大类^[1]。其中前四类属于所谓的结构材料,以其所具有的强度为特征被广泛应用;最后一类功能材料,主要是为了突出其所具有的力、电、光、声、磁、热等效应和功能而建立的概念。金属材料是指以元素周期表中金属元素为主要成分的材料,而非金属材料涉及的范围极广,包括像矾土(Al_2O_3)经高温热处理制成的陶瓷。传统的合成材料是指合成塑料、合成纤维、合成橡胶(弹性体)等有机聚合物合成的材料,近几年出现了一些耐高温的合成聚合物材料,如聚酚氧、聚硅氧烷、聚酰亚胺等。

从组成来划分,材料可简单分为无机材料、有机材料、高分子(聚合物)材料、纳米材料和复合材料五大类^[2]。在这五大类材料中,前两种属于传统材料,后三

种是当今材料科学研究的三大热点领域。高分子材料已有几百年的发展历史,而纳米材料出现于 20 世纪中叶。纳米科学是研究 1~100nm 物质所特有的现象和功能的科学。纳米材料是指由极细晶粒组成,特征维度尺寸在纳米量级的固体材料,纳米科学是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学和表面、界面科学等多种学科交汇而出现的新学科。纳米材料包括纳米无机材料、纳米聚合物材料、纳米金属材料、纳米半导体材料及纳米复合材料等。近年来,随着高分子材料和纳米材料应用范围的迅速扩大,它们之间常常通过共混、共聚、接枝等手段制成复合材料,以提高基体材料的单一性能或综合性能。

从传统角度来看,人们通常将材料分为橡胶、塑料、纤维、陶瓷等,这些材料在工农业生产和人们的日常生活中已得到了广泛应用。它们之间又可进一步进行分类,如塑料就可再分为通用塑料、工程塑料、特种塑料三大类^[3]。通用塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等,具有产量大、价格低、用途广的特点。工程塑料,如聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砜、聚苯(硫)醚等,一般都具有强度高、模量高、耐热性高等特点,但其价格较昂贵。特种塑料,如聚酰亚胺、氟塑料、有机硅等,具有耐高温、耐灼烧、耐腐蚀等一种或几种性能,应用于特殊场合,无法由一般塑料所代替。但是,这三大塑料的分类并非绝对,如 ABS 原属聚苯乙烯系列,但通过几种单体的接枝共聚改性,改善了抗冲性能,从而进入工程塑料系列。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)经共聚提高了抗冲强度和耐热性,并保持其透明性,用作航空玻璃,就能成为特种塑料。通用塑料在塑料总产量中占有绝对优势,如经高性能化成为工程塑料,就可提高其使用价值和经济效益。

1.1.1 复合材料简介

复合材料是由两种或两种以上的不同物理、化学性质的材料以微观或宏观的形式复合而成的多相材料。复合材料中的增强体与基体接触构成的界面是一层具有一定厚度(纳米以上)、结构随基体和增强体而异的、与基体有明显差别的新相——界面相(interphase)(或界面层 interlayer)。它是复合材料中应力和其他信息传递的桥梁,其结构和性能直接影响复合材料的性能。因此,研究界面的形成过程、界面层性质、界面黏合等对复合材料力学性能的影响已成为复合材料研究中的热点,相继形成了“浸润性理论”“化学键理论”“变性层理论”“拘束层理论”“可逆水解理论”“摩擦理论”“扩散层理论”“静电理论”和“酸碱作用理论”等九种理论,但由于复合材料界面的复杂性,至今还没有一种理论能完整地解释各种界面现象,也很少用这些理论来研究复合材料的介电性能和摩擦性能。即使如此,人们已经认识到改善聚合物复合材料的界面应遵循以下原则^[4]。

1. 改善树脂基体对增强材料的浸润程度

对于热塑性的聚合物, 由于熔体的黏度高, 可适当提高温度、延长增强材料的浸渍时间、增大体系的压力或改变增强材料织物的结构等措施; 对于热固性的聚合物, 由于成型工艺与前者不同, 树脂的黏度低, 又可溶解在溶剂中, 因此常采用形成预浸料的办法来提高基体对增强体的浸润程度。

2. 适度的界面黏结

界面黏结的好坏, 直接影响力从基体到增强材料的传递效果。通常可采取两种方法来提高黏结程度, 一是物理的机械结合, 即通过等离子体刻蚀或化学腐蚀使增强体表面凹凸不平, 聚合物基体扩散嵌入到增强体表面的凹坑、缝隙和微孔中, 使增强材料“锚固”在聚合物中; 二是化学结合, 即基体与增强体之间形成化学键, 可以设法使增强体表面带有极性基团, 使之与基体间形成化学键或其他相互作用(如氢键)。

3. 减少复合材料成型中形成的残余应力

在增强材料与基体之间引入一层可产生形变的界面层, 界面层在应力的作用下可以吸收导致裂纹增长的能量, 制止微裂纹尖端扩展。这种容易产生形变的界面层能有效地松弛复合材料中的界面残余应力。

1.1.2 复合材料界面性能和结构的表征

多年来, 关于界面的研究工作主要集中在表征界面区域的分子结构以及该分子结构与力学和化学稳定性的关系上。目前有关界面可保护复合材料不受环境的损坏, 以及可改善界面间的黏着力已有充分的报道, 但是, 有关界面表现性质以及最终相界面对复合材料稳定性的影响还未见明确的结论。一般认为, 聚合物复合材料所形成的界面通常是力学上的薄弱点, 而且是结构上形成缺陷的潜在根源。因此, 界面力学性能的表征是研究增强材料与基体之间界面黏结强度的重要手段。

关于界面力学性能的表征方法可归纳为两类^[5]。一类是常规材料力学实验方法, 如短梁弯曲, 层间剪切等; 另一类是单丝模型法, 即用单丝埋在基体中制样, 考察外力作用下界面的破坏过程。

1. 单丝拔出实验法

将增强纤维单丝垂直埋入基体中, 然后将单丝从基体中拔出, 测定纤维拔出的应力, 从而求出纤维与基体间的界面剪切强度。

2. 断片实验法

将纤维单丝埋入基体中制成哑铃试样, 再拉伸, 使纤维断裂成一段段的残片, 然后测量残片的长度, 统计出残片的平均长度, 从而求出临界剪切强度。

3. 界面黏结能测试法

将纤维单丝埋入一定尺寸的试样中, 试样中间开一小孔恰好穿过纤维, 对试样施加压应力, 由于纤维与基体的压缩模量不同, 界面产生剪切应力。当载荷足够大时, 纤维从小孔端点脱落, 计算此时的黏结能。

单丝模型的优点是排除了其他因素的干扰, 直接研究纤维与基体的界面, 但单纤维复合材料与实际复合材料有很大差异。常规材料力学方法简便易行, 实验材料与实际材料接近, 但材料在常规实验中的破坏不完全是界面破坏过程, 因而不利于研究界面的微观破坏行为。

界面化学及其稳定性的表征也是界面研究的重点之一。通常人们采用 XPS、二次离子质谱(secondary ion mass spectroscopy, SIMS)、红外光谱(IR)和漫反射傅里叶转换红外波谱(FT-IR)等波谱技术来分析材料几纳米厚的表面或界面的元素和化学环境^[6]。

FT-IR 是最早用于研究玻璃纤维和 SiO_2 表面硅烷反应的技术之一。谱图数据表明当 SiO_2 用硅烷表面改性时, 生成硅醇的分子取向提高了缩合速率。同时也证实了缩合反应是可逆的, 并且溶液 pH 影响着缩合与水解的反应速率。Dibenedetto 等^[7]利用 FT-IR 跟踪硅氧烷涂层和不饱和聚酯的扩散和化学反应。研究了乙烯基三氯硅烷(VCTS)、辛基三氯硅烷(OETCS)、 γ -甲基丙烯酸甲酯丙基三氯硅烷(MPTCS)在锗晶体上的缩合涂层, 所得到的吸收光谱可以用来定性地研究聚酯吸附到硅氧烷薄膜的速率和组分间的反应速率。用单丝技术法测定玻璃纤维/基体间的剪切应力, 结果表明: 聚合树脂和 MPTCS 内扩散, 共反应形成稳固的互穿网络结构; VTCS 能缩聚成高交联的相对不能贯穿的硅氧烷, 聚酯并不扩散到网络结构中, 但聚酯/VTCS 界面发生了共反应; 聚酯扩散到缩聚的 OETCS 薄膜上, 在 OETCS/聚酯界面附近发生共反应。经过一段较短的时间, 硅氧烷由于不能负载聚酯固化所致的内应力而断裂, 从锗基体上分离。

SIMS 可以表征复合材料的界面形态。在 S-玻璃纤维/ γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)/环氧树脂复合材料中, 25~30nm ASP 涂层以三种不同的方式覆盖在玻璃纤维表面: 自由表面到 14nm 是硬的高分子量的硅氧烷聚合物; 14~24nm 是软的缩合不完全的硅氧烷低聚层; 从 24nm 到玻璃纤维表面是高分子量硅氧烷层, 其性质不同于自由表面, 后者至少有一部分可能是通过共价键连接到玻璃纤维表面的。然而, 大量的水分子存在于表面也许是由于硅氧烷/玻璃纤维界面上含氢键化合物。利用 SIMS 也可以表征 S-玻璃纤维/聚砜(PS)之间附着力的大小和断裂区域。没有加入偶联剂时, 附着力破坏发生在 12.1MPa 距 S-玻璃纤维表面 1~4nm 的 PS 相内。当应用 APS 偶联剂时, 附着力破坏发生在 21.5MPa 距 S-玻璃纤维表面 0.5~2nm 的 PS/硅氧烷界面。显然, PS 互穿到硅氧烷涂层有利于附着力的增加, 有机相界面区域是弱的连接点, 而不是玻璃纤维表面。

在表面分析技术中 XPS 也是最常见的一种表征技术。Johansson 等^[8-10]曾用 XPS 等技术对被包覆的 TiO_2 粉末的表面结构和包覆情况进行表征。Garbassi 等^[11-15]用 XPS 技术研究了甲基丙酰基三甲氧基硅烷(3-MPS)与 E-玻璃、氧化铝和石英等填料的界面作用,并用一近似模型评估了填料表面的包覆度及包覆层的厚度。Epstein 和 Shishoo^[16]用 XPS 对 PET 和 LLDPE 等纤维在表面处理前后的表面结构变化来说明纤维与高分子基底材料的黏结强度。而 Fowkes 等^[17]则用变角 XPS (angle-resolved profiling XPS, ARXPS) 技术表征玻璃填料在表面改性后的结构,从而说明填料表面的酸碱性对复合材料的力学性能有着重要影响。

近几年,关于界面的研究多集中在如何获取单分子反应表面上,这种表面层可在组分间形成强的化学键。这种情况下,聚合物的界面可以减少到接近分子尺寸的范围。因此,原子力显微镜分析 (AFM) 也成了重要的表征技术。

1.1.3 氰酸酯树脂基复合材料

从氰酸酯树脂改性剂的角度考虑,通常将材料分为热塑性树脂(如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺和聚醚砜等)、热固性树脂(如醇酸树脂、氨基树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、EP、BMI、CE 等)、含不饱和双键化合物(如苯乙烯、丙烯酸酯、不饱和聚酯等)、橡胶弹性体(如端羧基丁腈橡胶、端羟基丁腈橡胶、硅橡胶等)、纤维、晶须、纳米材料(纳米 SiO_2 、纳米 SiC 、碳纳米管等)等。而热塑性树脂与热固性树脂相比,各有利弊(表 1-1)。虽然热塑性树脂与传统的热固性树脂具有优异的力学性能、耐热性、韧性和抗冲击性能,且可再生利用,但由于成型时温度高,黏度大,与纤维的黏结性能差等特点,导致成本较高。因此,作为复合材料的树脂基体,目前仍以热固性树脂为主。

表 1-1 热固性树脂与热塑性树脂的性能比较

树脂类型	热固性树脂	热塑性树脂
成型加工性	成型容易	成型困难
	成型温度低	成型温度高
	成型时间较长	成型时间短
力学性能	断裂韧性差	韧性好
	静态性能好	耐疲劳
再生性	再生利用困难	可再生利用
玻璃化转变温度 (T_g)	适中	高

1.2 热固性树脂的特性

热固性树脂基复合材料(RMC)与传统的金属和合金材料相比,具有比强度和比刚度高、质轻、性能可设计等优点,越来越受到人们的重视^[18]。在短短的几十年内,研究开发出了一系列具有优异综合性能的热固性树脂基体。

高性能复合材料应用的基体通常为热固性树脂,如酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺、有机硅树脂和氰酸酯树脂等。这些树脂的介电性能及玻璃化温度见表 1-2^[19]。

表 1-2 常用热固性树脂基体的主要性能

树脂	介电常数 ϵ	介电损耗正切 $\tan\delta$	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$
不饱和聚酯	2.8~4.1	0.006~0.026	80~100
酚醛树脂	4.5~5.0	0.015~0.030	180~250
有机硅树脂	2.9~5.0	0.003~0.030	250~300
聚酰亚胺	2.7~3.2	0.005~0.008	220~260
环氧树脂	3.2~5.0	0.010~0.019	110~150
双马树脂	2.8~3.2	0.012	180~260
氰酸酯树脂	2.8~3.2	0.002~0.008	130~200

不饱和聚酯树脂的电性能、工艺性能良好而且价格便宜,是最早用于天线罩材料的聚合物之一,但其耐热性较差,复合材料的长期使用温度 $<120^\circ\text{C}$ 。为了提高不饱和聚酯树脂的耐热性,美国 Nangatuck 化学公司在 20 世纪 60 年代初用三聚氰酸三烯丙酯(TAC)对普通不饱和聚酯进行改性,商品名为 Vibrin 135 和 Vibrin 136,将复合材料的长期使用温度提高到 150°C 。该树脂曾被波音公司选为 Bomarc 导弹天线罩的树脂基体。

酚醛树脂具有良好的耐热性、力学性能和在各种环境下的耐候性,使用温度可达 250°C 。但其固化反应会产生低分子挥发物,易使制品内部产生缺陷,因而成型压力较高,后固化时间长,介质损耗较大。考虑其综合性能,可用于对材料烧蚀性能要求较高的场合,如俄罗斯(苏联)的萨姆-6 导弹、我国的超音速岸舰导弹等都使用的是改性酚醛树脂。

有机硅树脂的突出优点是耐热性和介电性能,其在各种环境条件(高温、潮湿)下的介电性能都比较稳定。俄罗斯对有机硅树脂进行了多年深入的研究,已将其复合材料成功应用于战略导弹、火箭以及航天飞机中,所采用的硅树脂为聚二甲基有机硅(商品牌号 MK-9K),再添加少量的高温除碳剂,在 1200°C 能释放氧,