

内部刊物 注意保存

第三届玻璃钢年会 资料选编

特

1980

目 录

复合材料的界面及其研究方法	上海化工学院 张元民(1)
碳纤维复合材料界面粘接性能的研究	中国科学院化学所九〇三组 孙慕瑾执笔(11)
环氧-酚醛(锌)树脂的固化	北京航空学院 殷立新(14)
填料在玻璃钢成型工艺中的作用	济南市建筑材料科学研究所 李厚德(17)
玻璃纤维增强涤纶塑料的制造、性能和应用	晨光化工研究院 八室增强塑料组(28)
新型难燃树脂及其玻璃钢	六机部七院第七二五研究所 张承廉 王振海 关淑英 邱红英(34)
双酚A型硼酚醛树脂及其玻璃钢	河北大学化学系 屠宛蓉 北京玻璃钢研究所 任宝琴(42)
两种新型玻璃纤维偶联剂	六机部七院第七二五研究所 郭明祖 彭立国(52)
触变型聚酯腻子制造及使用	北京师范大学化学系 周菊兴等(57)
透明玻璃钢	武汉建材学院 玻璃钢教研室(61)
SYC—250数控电液伺服纤维缠绕机的研制	北京玻璃钢研究所 五室(68)
静态混合器	北京玻璃钢研究所 刘南(85)
差动式张力自动控制方法	哈尔滨建工学院玻璃钢教研室 孟昭林(90)
碎布酚醛-高硅氧玻璃钢及其模压工艺	七机部第七〇三研究所 周玉娟(92)
Fx-801注塑料	五机部第五三研究所 七四三课题组(94)
玻璃钢叶片成型工艺	上海玻璃钢研究所 高德英(104)
带有电缆夹层的玻璃钢压力容器结构研究	国防科技大学 王兴业(108)
纤维缠绕中若干排线原理与推理	哈尔滨玻璃钢研究所 冷兴武(122)
玻璃钢压缩强度的细观分析	上海玻璃钢研究所 薛元德 王征颖(129)
单向碳纤维-玻璃纤维/环氧树脂复合材料的弯曲力学性能	北京航空学院 白淑贞(140)
碳纤维/环氧树脂复合材料高温力学性能和热膨胀特性的研究	北京航空学院104教研室 崔盛瑞(146)
复合材料壁板轴压稳定与剪切稳定实验研究	中国科学院力学所 冼杏娟 李家驹(153)
玻璃钢加速老化试验	六机部七院第七二五所 杨润祥 马碧珠(159)
胶衣树脂的耐煮沸性	常州253厂 试验室老化组(166)
用光测弹性法研究树脂浇铸体的老化	广东省建筑科学研究所 祝启伟(170)

玻璃钢击片.....	广西宜山玻璃钢厂	谭学涛(174)
纤维缠绕玻璃钢绑环.....	哈尔滨玻璃钢研究所	陈宏章(177)
玻璃钢潜水外压力容器.....	哈尔滨玻璃钢研究所	田开谟(179)

常用环氧树脂固化剂及辅助剂毒性的研究.....	上海玻璃钢研究所	许金义(182)
玻璃钢切削加工.....	北京玻璃钢研究所	夏明珠(188)
玻璃钢加工专用聚晶刀具.....	建材部人工晶体研究所	(195)
数理统计方法在玻璃钢模压制品生产中的应用.....	天津玻璃钢厂	史宝金(197)

附录

第三届玻璃钢年会论文和资料目录.....		(213)
----------------------	--	-------

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	
(81)	
(82)	
(83)	
(84)	
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	
(89)	
(90)	
(91)	
(92)	
(93)	
(94)	
(95)	
(96)	
(97)	
(98)	
(99)	
(100)	

复合材料的界面及其研究方法

上海化工学院 张元民

近年来材料复合化的趋势已愈来愈明显,除了各种增强复合的金属及非金属材料以外,以有机高分子为基体的纤维增强复合材料发展迅速。从1940年美国出现玻璃钢后,至六十年代初期,美、英、西德、日、法、意等国的玻璃钢已达二十多万吨,1977年达170万吨。石棉纤维全世界的年消耗量已达500万吨以上。

在 高分子复合材料中,目前所用的高分子化合物除了各种热固性树脂外,还采用各种热塑性树脂;所用增强纤维除玻璃纤维、石棉纤维外,还发展了碳纤维、硼纤维、晶须及有机纤维等。在这类复合材料中,增强纤维或其织物是以有机高分子化合物为基体粘结在一起的,因而,纤维和基体之间的粘结性能在很大程度上决定了复合材料的化学物理性质。近年来,很多国家都在积极开展复合材料界面的研究工作。如玻璃钢界面研究工作的开展,已经使其性能得到很大的改进;石棉表面性质的研究导致湿法处理的发展。但一些高模量纤维(如碳纤维等)因与树脂的力学性能相差较大,所以界面的处理已成为应用上的关键问题。

在我们目前工作中所接触的,以一些玻璃钢及石棉增强材料来看,很多问题也涉及界面。例如它们在应力作用下的机械破坏、在水及化学物质侵蚀下的腐蚀及表面高温摩擦下的应力裂缝、疲劳后的损坏等等,都往往是沿着界面发生的。我国目前所发展的多种偶联剂(包括络合物二种、二十余种硅烷类及正在发展的酞酸酯等)对玻璃钢及钙塑材料性能的提高是很明显的,在聚烯烃玻璃钢中采用少量活性很大的有机化合物效果也很明显。这些工作目前还较多的停留在宏观性能的比较及应用条件的选择上。本文以玻璃钢为主谈谈有关复合材料界面及其研究方法的一些情况。

一、纤维的表面性能

高分子复合材料中所采用的各种纤维都是高强度的(见表1),而且它们的表面积都很大,因此,要研究复合材料界面,首先要对纤维的表面性能进行研究。下面从玻璃纤维及石棉纤维来看看这方面的一些情况。

几种增强纤维的强度 表1

纤维名称	比重	拉伸强度(公斤/厘米 ²)	拉伸模量(×10 ⁴ 公斤/厘米 ²)
玻璃纤维			
E-玻璃	2.54	35,000	73.5
S-玻璃	2.49	46,000	86.8
高强度玻璃	2.42~2.54	38,500~59,500	15.0~107.1
石棉纤维			
温石棉	2.4~2.6	19,750~30,300	163

续

纤维名称	比重	拉伸强度(公斤/厘米 ²)	拉伸模量($\times 10^4$ 公斤/厘米 ²)
碳纤维			
高强度碳纤维	1.75	22,000~30,000	220~270
高模量碳纤维	1.95	17,000~25,000	350~400
硼纤维	2.63	32,200	420
晶须			
碳化硅(α 型)	3.15	35,000	490
碳化硅(β 型)	3.15	35,000	700~1,050
氧化铝	3.9	14,000~28,000	700~2,450
有机纤维			
PRD-49	1.47	26,500	140

(一) 玻璃纤维

这种纤维力学性能最大特点是拉伸强度高,一般玻璃制品的拉伸强度只有4~10公斤/毫米²,而玻璃纤维的理论强度可达700~1,400公斤/毫米²。玻璃纤维的表面物理状态的解释有各种理论,如微裂纹理论、分子取向理论、刚化理论等。以目前趋向性较大的微裂纹理论来说,其主要论点是:纤维的强度取决于纤维中存在有不同大小和不同危害程度的不均一性(微裂纹),不均一性遍及于玻璃的整个体积中,但位于表面的微裂纹具有最大的危害性。当减小截面时,表面缺陷大小的缩小和数量的减少使纤维统计强度相应增加。在实际应用上,纤维的实测强度往往与纤维直径与强度增长的双曲线关系、纤维长度减少时强度的增加以及纤维存放时间、施加负荷时间等因素有关,这与表面缺陷的情况是有关系的。纤维用HF酸处理蚀去表层后,其强度可有提高也证明了这一点。基于这种理论,为了保护纤维表面,人们研究并采用了合适的表面处理剂。

玻璃经拉丝后,表面能及蒸发使玻璃纤维表面化学组成发生变化。探讨树脂与玻璃纤维间界面连接机理的传统方法是测定宏观性能或采用标准系统(例如以二氧化硅代替玻璃)来

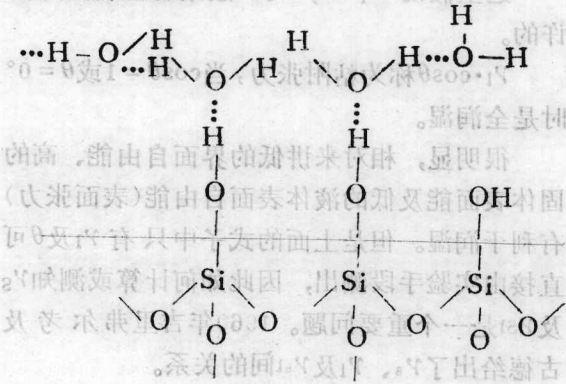
取得数据,这些都不能完全反映界面情况及实际的玻璃纤维表面情况。历史上尝试用于玻璃表面研究的技术有:原子吸收、红外光谱、X射线、喇曼光谱、椭圆对称、气相吸收、酸蚀及滴定法等。而近十年来表面分析新技术的发展如电子显微镜、能谱仪等也逐步应用于玻璃纤维的研究。1975年,J.P.赖德等应用光电子能谱仪(ESCA)对S-玻璃及E-玻璃的纤维表面化学组成进行了研究(结果如表2),与传统的酸蚀滴定法比较的结果,认为传统的酸蚀滴定法不能提供正确的玻璃纤维表面化学组成,而能谱仪可解决此问题。从表2可见氧的百分含量改变是很明显的。

ESCA能谱仪测定S玻璃纤维的组成(重量份表 2)

成分 材料形式	Si	AL	Mg	O
玻璃本体	21.8	9.7	5.1	63.5
玻璃纤维	23.8	11.5	8.3	56.5

由于玻璃的表面能较高,加之玻璃纤维的巨大表面积及化学组成中亲水基团(以SiO₂为主的碱土金属、碱金属氧化物等)的存在,使

玻璃纤维有十分强的吸水能力，加热到300~500℃甚至在真空下，玻璃纤维表面仍有多分子层形式的吸附水分及由此而引起的玻璃水解所产生的硅醇：



水对玻璃纤维的成分是有改变的，将玻璃纤维在水中浸30天后其组成变化如表3。

玻璃纤维表面水的存在，一般是使粘结对下降，从而影响了纤维与基体的粘结。

上述的玻璃纤维表面物理状态、表面化学组成的改变、它的亲水性能等与基体的偶联作用及界面现象都是很有关系的。

(二) 石棉纤维

石棉纤维由于其直径非常细(见表4)，所以表面积积极大，但是由于石棉原矿经加工后纤维集束变化甚大(特别是温石棉)，因此，其比表面积波动范围很大。

玻璃纤维浸水30天后化学组成的变化(重量份)

表3

化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
原 始	54.7	13.01	0.44	/	15.83	4.44	0.10	1.38	10.75
蒸馏水浸渍后	52.7	12.58	0.36	0.18	15.49	4.10	0.15	1.13	10.31

常用几种石棉的一些性质

表4

性 质	温 石 棉	青 石 棉	铁 石 棉	直 闪 石
化 学 式	Mg ₆ [(OH) ₄ Si ₂ O ₅] ₂	Na ₂ MgFe ₅ [(OH)Si ₄ O ₁₁] ₂	MgFe ₆ [(OH)Si ₄ O ₁₁] ₂	(MgFe) ₇ [(OH)Si ₄ O ₁₁] ₂
色 泽	白到灰	兰	棕	灰到棕
硬 度 (莫氏)	2.5~4	4	5.5~6.0	5.5~6.0
比 重	2.4~2.6	3.2~3.3	3.1~3.25	2.9~3.2
pH 值	10.3	9.1	9.1	9.4
纤维直径(埃)	160~300	600~900	600~900	600~900
表面积(米 ² /克)	1.7~60	9~10.5	8.9	6.7
在水中电荷	正	负	负	负
等 电 离 点	11.3~11.8			

常用的石棉有温石棉及角闪石石棉(有青石棉、铁石棉、直闪石等)二类。温石棉是一种水合硅酸镁，晶格是由四面体的氧化硅与八面体的水镁石(天然氢氧化镁)层次交替组成，二种层次间的应力使之弯曲而形成管状纤维结

构，纤维内径约0.01微米，外径约0.03微米。温石棉表面含有很多与水镁石的镁原子相接的OH⁻离子，因此表面呈碱性，对水及极性物质有强亲和力。温石棉的表面是高度极性的，具有较高的表面电荷(Z电位是+110毫伏)，其水

悬浮液的pH值达10.3, 由此可以理解为何石棉与酚醛树脂及尼龙很容易达到良好润湿及粘附, 而对非极性的聚烯烃粘附却很差。

角闪石石棉的结构与温石棉不同, 表面主要由氧化硅组成, 呈弱酸性, Z电位是+10毫伏至+20毫伏, 亲水力差。

二、纤维与基体的粘附

目前纤维与基体粘附的改善都是通过偶联剂来得到, 但对纤维及基体间没有偶联剂时的界面粘附情况(进一步与应用偶联剂相比较)的研究, 包括理论计算及实验测定, 也是界面研究中的一个内容。

粘附是一种表面现象。1963年W.A. 齐斯曼发表粘附表面化学及粘附能的文章, 提出润湿性这个概念以来, 表面化学的研究有所发展。一般认为要使二个物体有很好的粘附强度, 此二物体必须能相互润湿, 形成能量最低的稳定的结合。润湿不好, 会在界面产生空隙, 使应力集中引起开裂。如能完全润湿, 则树脂在高性能表面的物理吸附的粘附强度甚至可以超过有机树脂的内聚强度。

要得到完全的表面润湿, 粘附剂初始粘度要低, 其表面张力要低于无机表面的临界表面张力 γ_{cr} 。所谓临界表面张力就是当接触角 $\theta = 0^\circ$ 时, 与固体相润湿的液体表面张力即为该固体的临界表面张力。

液体在固体上的平衡接触角常常以杨氏方程式(young's equation)来讨论:

$$\begin{aligned} \gamma_1 \cdot \cos\theta &= (\gamma_s - \gamma_{sl}) - (\gamma_s - \gamma_{sv}) \\ &= (\gamma_s - \gamma_{sl}) - \pi_{eq} \\ &= \gamma_s - \gamma_{sl} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\pi_{eq} = \gamma_s - \gamma_{sv}$$

式中:

γ_1 ——液体的表面张力;

γ_s ——固体的表面张力;

γ_{sl} ——液体与固体间的界面张力;

π_{eq} ——平衡分布压。

这里假设 $\pi_{eq} = 0$, 对一般聚合物表面是允许的。

$\gamma_1 \cdot \cos\theta$ 称为粘附张力, 当 $\cos\theta = 1$ 或 $\theta = 0^\circ$ 时是全润湿。

很明显, 相对来讲低的界面自由能、高的固体表面能及低的液体表面自由能(表面张力)有利于润湿。但是上面的式子中只有 γ_1 及 θ 可直接由实验手段测出, 因此如何计算或测知 γ_s 及 γ_{sl} 是一个重要问题。1960年吉里弗尔考及古德给出了 γ_s 、 γ_1 及 γ_{sl} 间的关系。

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_1 - 2\Phi(\gamma_s \gamma_1)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{式中 } \Phi \approx \frac{4(V_s V_l)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_l^{1/3})^2}$$

其中 V_s 及 V_l 分别为固体及液体的克分子体积。

将公式(1)代入公式(2), 得

$$\gamma_s = \gamma_1 \frac{(1 + \cos\theta)^2}{4\Phi^2} \quad (3)$$

$$\text{或 } \cos\theta = 2\Phi \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_1} \right)^{1/2} - 1 \quad (4)$$

利用式(3)可以从已知 γ_1 及测定的 θ 角数值来计算固体的表面张力 γ_s , 从而可计算界面张力 γ_{sl} 。

除上述方法外, 还可从等张比容来估算固体聚合物的表面张力, 即 $\gamma = \left(\frac{P_s}{V} \right)^4$

式中 P_s 为克分子等张比容; V 为克分子体积。而等张比容是一个可以用加合法计算的加量, 表5列举等张比容计算时所用的原子及基团的 P_s 贡献值。

固体聚合物的表面张力及粘附能密度之间也存在一定的关系。

$$\gamma \approx 0.75e^{2/3} \epsilon_{coh} \quad (5)$$

式中 γ 为表面张力, 以毫焦耳/米²表示; ϵ_{coh} 为粘附能, 以毫焦耳/米³表示。

原子或基团对等张比容的贡献值 表 5

原子或基团	贡 献 值		
	(1)	(2)	(3)
CH ₂	39.0	40.0	40.0
C	4.8	9.2	9.0
H	17.1	15.4	15.5
O	20.0	20.0	19.8
O ₂ (在酯内)	60.0	60.0	54.8
N	12.5	17.5	17.5
S	48.2	50.2	49.1
F	25.7	25.5	26.1
Cl	54.3	55.0	55.2
Br	68.0	69.0	68.0
I	91.0	90.0	90.3
双 键	23.2	19.0	16.3~19.1
叁 键	46.4	38.0	40.6
三节的环	16.7	12.5	12.5
四节的环	11.6	6.0	6.0
五节的环	8.5	3.0	3.0
六节的环	6.1	0.8	0.8
七节的环		-4.0	4.0

注：(1) (2) (3) 值分别由S. 萨格顿、S. A. 孟福特和 J. W. C. 菲立浦、O. R. 夸尔所提出。

三、偶联剂及偶联机理

有关偶联剂及偶联机理方面的情况，“玻璃钢”杂志在1978年以来陆续有介绍，本文只扼要地谈一下。

玻璃球经拉丝后，纤维表面尚残留约1.5%的润滑剂（常用石蜡类），其表面张力仅约20达因/厘米，经热处理去除后的纤维表面极易吸水，粘结性并不好，因此在玻璃钢上很早就采用偶联剂来对纤维表面进行处理，以改进界面粘结性，目前已发展成提高增强材料性能的重要措施。处理方法分前处理（偶联剂加入浸润剂中）、后处理（玻璃纤维经热处理后再以偶联

剂处理）及迁移法（偶联剂加入树脂中）等几种。自1950年、1951年相继将乙烯基硅烷及沃兰用作偶联剂以来，各国对偶联剂新品种及偶联机理的研究都十分注意，常用的络合物及硅烷类已发展到40种以上，近几年来还发展了十几种有机钛酸酯类偶联剂，一些新型的偶联剂如叠氮型硅烷、过氧化物硅烷、双烯类硅烷及偶联剂与一些活化剂结合使用等。我国在发展玻璃钢工业的初期即已注意并研究偶联剂的合成及应用，目前一些主要的络合物、硅烷类偶联剂都已生产及应用，创造了自己的系列产品并增加了一些新的品种（如B-301等）。近年来还发展了钛酸酯、双烯类、阳离子型偶联剂等。

实践证明，采用偶联剂可以提高玻璃钢的干态强度，显著提高湿态强度，提高及改善耐水性、电绝缘性、热性能、耐腐蚀性及耐老化性，使其使用性能及寿命得到大的改观。但二十多年以来界面上偶联机理的研究仍未能对实践所得结果作出很好解释，目前已有多种理论：物理吸附理论、化学键理论、摩擦系数理论、可变形层理论及其改进的选择吸附理论、蒸汽栅理论、新的变形层理论、表面润滑理论、可逆水解键理论（化学键理论、有限层理论及可变形层理论的结合）等。这些理论虽然不能完全地解释界面现象，但是已经表明偶联剂可以以化学及物理作用（特别是化学作用）增强玻璃与树脂间的粘结、防止水或其它介质的渗入、改善力的传递及分布。

迄今为止，化学键理论能较好地解释偶联机理。偶联剂与玻璃上硅烷醇基团反应，由共价键在玻璃上形成附着物，另一基团与树脂反应，这样在理论上可以得到最强界面粘结（50~100千卡/克分子），偶联剂一词即由此而来。例如：沃兰等络合物的一端在玻璃表面形成Cr-O-Si键，另一端的甲基丙烯酸的不饱和双键与树脂起作用。硅烷类的通式一般是 R_nSiX_{4-n} （n为1~3），式中的R是活性的有机基团（含有双键、环氧基、胺基等），可与树

脂起化学反应；而X是氯、烷氧基等基团，经水解后可与玻璃表面起反应。有机钛酸酯一般为 $R-O-Ti-(O-X-R'-Y)_n$ ，其中， $R-O-$ 为单烷氧基，是与无机表面结合的基团； $-O-X-$ 称为粘结基团； R' 为有机主链； Y 为官能性的基团（有不饱和基、胺基、羟基、氢等）； n 一般为3。

一般认为界面粘结很牢固的话，则使复合物有较高刚性及静强度，但却使脆性增加，因而近年来出现了采用多层处理的方法以改进界面的粘结状况，使之具有韧性。E.P.普卢特曼1974年提出通过橡胶界面将硬高聚物粘结在无机表面上，采用玻璃/硅烷改性树脂/橡胶/树脂本体这样的多层结构，可以提高强度、韧性、抗水性及抗腐蚀性能。他认为硅烷改性聚羟基-芳聚亚甲基铈两性离子单体是一种优良的中间层（铈，Sulfonium， R_3S^+ 型有机化合物）。并提出采用乙烯基苯基阳离子硅烷和阳离子乳化剂制成橡胶乳液可提高橡胶与聚丙烯的粘结。

物理吸附理论是在上节所述有关粘结的概念上提出的。W.A.齐斯曼继1963年提出粘结表面能的概念以后，1969年又发表了一些表面化学的新数据。1968年W.D.培司考及L.H.李报导了沉积在无机表面的各种硅烷膜的临界表面张力 γ_{cr} (表6)。如果将这些数据与在干态及湿态大气中玻璃的表面张力相比的话，就可发现玻璃纤维的表面张力因硅烷的处理而改变，因而其润湿性也改变。硅烷水溶液表面张力一般是40~70达因/厘米，而涂硅烷的玻璃纤维表面只有25~40达因/厘米(见表6)，但大部分树脂的表面张力在35~50达因/厘米之间。这样，液体的表面张力就比固体的表面张力来得大，按照前节所述液-固表面浸润理论，这种情况下树脂是不能很好润湿纤维表面的，所以这就不能对硅烷的增强作用作出解释。为此，人们希望如能研制一类既有良好的化学键偶联作用，又可改善树脂润湿性的偶联剂，则是最理想的，那样的话可进一步提高玻璃钢的性能。

硅烷膜的表面张力(达因/厘米)

表6

硅	烷	基 材	表面张力
$CH_3Si(OCH_3)_3$		钠 钙 玻 璃	22.5
$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$		二 氧 化 硅	26~33
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$		二 氧 化 硅	30
$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$		钠 钙 玻 璃	25
$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$		钠 钙 玻 璃	33.5
$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$		钠 钙 玻 璃	35
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3 \end{array}$		钠 钙 玻 璃	38.5~42.5
$Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$		钠 钙 玻 璃	40.5
1%相对湿度时的空气		钠 钙 玻 璃	47
95%相对湿度时的空气		钠 钙 玻 璃	29

四、界面研究的一些情况

由于界面涉及复杂的化学、物理作用，与吸附及粘结有关，与树脂、纤维的结构性能及

偶联剂的结构有关，与水的浸入有关，而且界面也不是简单组成的层次，往往是多种组成的层次，在粘结时水与聚合物的竞争及由于收缩应力及热膨胀差异而产生的热应力使界面的情

况涉及很多问题。因此界面的研究方法也是多种多样的,要充分利用近代的一些物理方法、测定仪器及一些其它材料领域所用的理论来进行探讨。下面介绍一些界面研究的方法。

(一)显微镜观察

这是一种直观的研究方法。实验证明不一定要很高倍数的显微镜就可进行一定的观察。

1971年R.C.哈特兰用220倍电子扫描显微镜将增强聚丙烯拍成照片进行研究,看出有偶联的材料在断裂的玻璃纤维末端有聚丙烯保留,而未偶联的则没有。1975年沃恩等用700倍的电子显微镜照片来研究液体浸入玻璃钢表面的情况。1961年S.斯特曼及H.B.布雷特利以电子显微镜观察,发现只要用0.02~0.04%硅烷在玻璃纤维上涂布即可形成单分子层,即便是多根平行的单丝也只要0.1~0.25%硅烷即足够。用0.1%硅烷水溶液处理的纤维,其电镜照片也可见到单丝间缝隙中水解硅烷很多。以热水萃取除去大部分外层硅烷后也不降低材料性能,因此认为只要形成单分子层硅烷即可得到良好的界面粘结。

关于厚度测定,1964年D.J.图托斯等用椭圆对称技术测试了硅烷膜厚度,证明0.1~5%硅烷水溶液其沉积的厚度为5~200Å,而单分子层厚度为5~10Å,故实际的界面并不是单分子层的。

(二)单丝模型

人们往往采用光学显微镜及材料试验机来观察单根纤维的断裂方式及有关性能,这种方法的干扰因素比较少,有利于对各种界面情况进行比较。单根纤维性能的测定需要选择合适的样品模型,一般都是将单丝置于树脂浇铸体中,整个浇铸体加工成一定尺寸后进行试验,根据需要可以选择各种的单丝排列方式及测试方法。试验机的移动速度一般为0.5毫米/分,负载及变形都可精确测定。

1968年J.V.马林等用光学显微镜观察置于环氧树脂中的单根纤维断裂方式。一般的断裂

情况是树脂中纤维断裂为破损平面或锥形裂口,而基体相当柔软时,则在界面发生粘结破坏。接着J.O.奥特瓦特等也用单丝模型研究玻璃钢的界面情况。以上试验是采用平行于纤维方向的力。也有人将单丝的树脂浇铸体以垂直于纤维方向的力拉伸,基体中的泊松效应使纤维末端受剪切应力而使粘结破坏,可看到基体以劈开方式破坏,而纤维仍完好。

1974年G.L.哈特等研究碳纤维复合材料界面的耐腐蚀机理时,采用了单丝模型来比较各种表面处理的纤维。浇铸体尺寸为3.5×1.4×1.4厘米,单丝沿长度方向嵌在浇铸体中间,浇铸体与单丝垂直处有Φ2毫米的穿孔,在压缩情况下观察在穿孔的应力集中处(拉伸及剪切应力)纤维与树脂间的破坏。

V.R.戴茨等以电子扫描显微镜观察碳纤维的单丝在溴处理前后的断裂情况,纤维直径是50根纤维的光学观察的平均值。

(三)放射性示踪

曾经有人采用示踪原子来研究界面,但在最近几年发展起来的能谱仪及傅立叶变换红外光谱仪有取代的趋势。

G.E.沃格尔、斯塔克、M.E.拖拉德等人在1967与1968年间用C¹⁴研究经硅烷处理了的界面,指出界面上硅烷呈多层结构:第一层是能在25℃水中经萃取20分钟后可除去的硅烷水解物,厚度为270个单分子层,占整个硅烷膜的97%以上;第二层是可在100℃水中经100分钟萃取后除去的物质,这是一种化学吸附的硅烷聚合物,厚度相当于10个单分子层;第三层是紧贴玻璃表面的偶联剂单分子层(单体、二聚物或三聚物)。失去第一、第二层的玻璃表面仍有很好的粘结表面。

(四)红外光谱测定

这是一种正在发展中的研究界面的方法,从发展趋势来看,将成为研究界面的一个重要手段。用红外光谱来研究界面大致有三个阶段,下面简单介绍一下。

第一阶段是用在煅制SiO₂模型上的研究,

以Si-OH在 3715Cm^{-1} 下的吸收峰来鉴别。1965年T. E. 怀特发现氯硅烷在室温下与干燥 SiO_2 表面的Si-OH有可逆吸附现象,但当 SiO_2 被置于 300°C 的氯硅烷蒸汽或 CCl_4 溶液中,然后再在 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥时,却发生了不可逆的化学吸附。 SiO_2 上化学结合的甲基硅烷在水蒸汽中或者在 500°C 温度真空状态下都是稳定的,但在空气中 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 即破坏。1968年B. 伊文思及T. E. 怀特用重差吸附法测得了甲基氯硅烷蒸汽与 SiO_2 作用的定量数据。 SiO_2 在每 100\AA^2 的面积上约可提供1.7个物理吸附硅烷分子,化学吸附的三甲基氯硅烷大致占有同样面积(1.59个分子/ 100\AA^2)。 300°C 时甲基氯硅烷与 SiO_2 间反应活化能为: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 37千卡/克分子; $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 31千卡/克分子; CH_3SiCl_3 30千卡/克分子。

1965年J. G. 凯林及K. E. 科尔布报导了用带有有机官能团取代基的三甲氧基硅烷甲苯溶液回流处理 SiO_2 ,并在 150°C 下干燥处理时,也出现化学吸附。

1967年J. V. 达菲以红外及气体色谱手段研究各种温度下正硅酸四乙酯与煅制 SiO_2 的反应情况,发现在 25°C 下基本无反应; 100°C 下有微量的反应产物生成;在 165°C 时缩合反应同时在水合 SiO_2 及预干燥 SiO_2 上进行。

1970年R. L. 卡斯及J. L. 卡德斯发现 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷中胺官能团对 SiO_2 中的硅烷醇与烷氧基硅烷基的缩合反应有催化促进的作用。

第二阶段是直接用在玻璃纤维的界面研究上。1971年J. L. 考宁和P. T. K. 希赫等人用氩激光激发的喇曼光谱来研究硅烷偶联剂与单根E-玻璃纤维或 SiO_2 纤维的粘结。纤维浸渍2~3%(重量)的乙烯基三乙氧基硅烷水溶液并干燥后,发现硅烷聚合物已化学粘结在纤维表面。当甲基丙烯酸甲酯与被处理过的纤维接触并聚合时,在玻璃纤维上有30~40%的乙烯基硅烷基团已经反应了,而在 SiO_2 纤维表面上仅有

约5%左右的乙烯基硅氧烷与甲基丙烯酸甲酯聚合。乙烯基硅氧烷在玻璃上的反应活性较大的原因还未查明,但以上研究证明了长期以来人们推测玻璃表面上的乙烯基硅氧烷能与不饱和和单体共聚,确实是在界面上进行的。

第三阶段是最近几年发展起来的用傅立叶变换红外光谱来研究界面。1976年H. 依夏德及J. L. 凯尼格用傅立叶变换红外光谱研究玻璃与基体的界面,采用多孔的煅制氧化硅($390\text{米}^2/\text{克}$)作试验模型。先取50毫克氧化硅在空气中 150°C 下加热净化数小时备用,然后把经蒸馏的乙烯基三乙氧基硅烷用稀醋酸($\text{pH}=3.5$)水解一小时,配成1%的浓度,与氧化硅混合并搅拌15分钟,经分离并在不同条件干燥,取其中2毫克试样立即在氮气中干燥并即采用Digilab FTS-14型傅立叶变换红外光谱仪观察,整个过程在45分钟内完成。玻璃表面偶联剂的光谱是由处理过的氧化硅光谱减去氧化硅贡献值而得。把这个光谱与纯硅烷及其聚合物的光谱相比较,就可发现玻璃表面所存在的偶联剂是呈聚合物状态。对界面上存在的共价键进行定性及定量分析,也证明在邻近的硅烷分子间相互的聚合作用比通过界面生成硅氧烷要快。

(五)能谱仪测定

能谱仪不但用于玻璃纤维表面的研究上,也成功地用于界面的研究上。

1974年D. L. 沃恩等人报导了采用能谱仪测定界面上各种硅烷的结果。由于能谱反映了围绕特定原子的电子的结合能,而这些结合能随核正电荷的强度而变化,而且也随特定化学结构或其化学环境而异。因此氨基团可以分离成具有一个胺、二个胺的氮图谱,也可测出氯及硫。以上D. L. 沃恩的工作是初步的,但已经可以看出能谱仪在分辨偶联剂类型上的良好能力,进一步的工作还待开展。

(六)X射线衍射方法

用这种方法研究界面的不太多。1973年W. M. 斯佩里等在“FYBEX”(一种无机钛酸盐晶须)增强ABS上采用了X射线衍射方法来测

定纤维基体粘结强度。主要是测定由于纤维变形而引起的布喇格角变化。计算式为 $\lambda = 2d \sin \theta$ (λ 为X射线波长, d 为晶体间距, θ 为布喇格角)。试验测定了有良好界面及降低界面粘结对拉伸、弯曲及冲击强度的影响。认为提高界面粘结可显著改善复合物的拉伸强度、热膨胀系数及弹性模量, 而降低界面粘结虽然要降低拉伸及弯曲强度, 但都可保留ABS突出的冲击韧性。控制界面粘结可以得到具有综合性能优良的材质(模量大于500,000磅/英寸², 冲击韧性7英尺·磅/英寸, 膨胀系数降低至 3.0×10^{-5} 英寸/英寸/ $^{\circ}$ F)。

(七) 界面上的应力研究

除了用各种宏观机械性能或短梁弯曲强度、剪切强度测界面强度外, 还采用下面一些方法来研究界面上的应力情况。

1、光弹技术

1968年加里和富杰沃里以光弹技术测定玻璃纤维和树脂间界面上的应力。复合材料冷却时, 由于树脂和玻璃纤维收缩的不同将有200公斤/厘米²的径向残余应力。

1969年K.H.G.阿皮及R.C.怀亚特将复合材料放在水中, 从界面上的光学各向异性观察附加应力, 树脂在沸水中2,000小时后有8%收缩, 树脂与未处理玻璃纤维界面粘结很快破坏, 而用偶联剂对界面的水解硅烷层明显防止界面破坏。

2、单丝模型

这是一种采用模拟模型直接测定材料力学性能的方法, 常有多种单丝或多根纤维模型来用于研究界面应力。

测试时可将单根纤维置于树脂浇铸体中, 以垂直于纤维方向的负载拉伸, 强、中等和弱的粘结表面都有不同的断裂表面。顺纤维方向加负载时也可看出有不同的断面情况。

纤维抽出试验也是一种方法。纤维断裂是拉伸破坏, 而纤维抽出则是剪切破坏。剪切破坏时各破坏点的直线与拉伸破坏时各破坏点的直线相交点为临界长度, 即要求纤维在基体中

达到全应力状态的纤维长度, 此长度与温度和组分材料有关。

3、各种机械性能测试与界面力学性能的研究

这是早期使用的方法, 但到目前为止还在使用。例如以短梁弯曲及剪切强度试验来计算界面粘结强度。

G.B.麦克纳等以层间拉伸及剪切强度与断裂韧性研究作为选择基体及增强材料表面处理的一个方法, 研究得到纯的拉伸及剪切应力的测试及计算法。P.K.马立克及L.J.勃洛特曼以弯曲试验方法研究界面对低形态比的纤维复合物断裂韧性的影响。影响复合物断裂韧性的各种因素包括各种吸收机理, 如脱粘、纤维应力松弛、纤维拔出等。在低形态比纤维复合物中, 究竟哪一种机理为主, 取决于纤维-基体界面的粘结强度。弱界面粘结时, 脱粘发生在断裂前, 而且脱粘程度依赖于界面剪切强度的大小; 强界面粘结时则不脱粘, 但高的界面剪切强度使临界纤维形态比数值降低; 若采用大于临界形态比的纤维, 则纤维折断的能量吸收是由于断裂纤维末端的应力松弛。纤维拔出同样依赖于界面粘结强度。低形态比复合物的断裂韧性与纤维容积比率及纤维形态比有着密切的关系, 而弱界面粘结的综合断裂韧性值有时甚至高于强界面粘结。

4、近几年来发表了不少文章报导了采用其他材料中比较成熟的理论并用现代计算方法来试图对复合材料界面的力学性能进行描述。

1976年J.利德纳等把A.凯利在强固体中提出的纤维增强的估算用来推导含填料复合材料的强度。

1973年L.J.布劳特曼等把界面模型视为一围绕界面的多层结构, 该多层结构有与纤维及基体都不同的弹性模量。将模型的界面多层结构分为很多小单元, 用有限元素法及计算机计算的理论分析来查明短纤维或球状质点的组成, 以达到预测界面对机械性能的影响。

1975年美国联合碳化氢公司的W.A.弗雷

泽等人认为在复合材料中要达到高增强效果，有二条不同的途径。第一是改善纤维与基体的粘结，这一般是通过偶联剂来解决；第二是防止纤维从表面破坏以保持纤维的高拉伸强度，这一般是由保护纤维的浸润剂来解决。采用传统的测试方法来选择兼顾这二方面的最优配方是比较复杂的，因为实际配方的每个组份经常不止只有一个作用，而且还互助影响。如果分开进行测定，前者的测定往往比较麻烦，数据的重复性也较差；后者的测定虽然简单，但需重复取得大量的纤维强度数据。鉴于基体的断裂变形比纤维的断裂变形要大（作者测定了尼龙6、聚丙烯及高密度聚乙烯三种基体和二种商品玻璃纤维的数值），作者采用将单丝用压缩模塑方法嵌入基体制成拉伸试棒，在拉伸变形时，纤维断裂成许多断段，提供断裂长度的实验累计分布，所发展的随机的纤维断裂过程计算机模拟模型，由一假设的纤维强度分布函数可得出理论的断裂长度累计分布，然后采用一种计算机的最优化程序以测定纤维基体粘结参数（偶联剂效应）及反映纤维微裂纹结构（浸润剂效应）的纤维强度分布参数。理论的断裂分布与实验结果相符合。

五、结束语

从上面叙述的情况可以看出界面对复合材料的性能所起的重要作用。所用的基体及增强材料以及工艺方法都对界面状态发生作用，而

界面的状态又对基体及增强材料的选择及处理方法发生作用。界面对复合材料的力学性能、热性能、电性能、耐腐蚀性能、耐老化性能都起显著作用。各国在这方面都在进行工作，而从现在的情况来看，还没有形成较好的理论，研究方法也正在发展中，特别是采用现代的物理方法及计算技术；采用在其它材料中行之有效的理论解释；采用合适的力学模型来研究力学性能并与化学偶联等效应综合起来考虑，这三方面是明显的研究方向。

我国玻璃钢工业已有二十多年的发展历史，各种新型纤维及复合材料也正在大力发展中。近一、二年来，对高分子复合材料的复合机理及一些基础理论、应用理论的研究工作正在蓬勃开展，界面的研究工作也已提出并开展。上面介绍的一些研究方法及手段我国也都有，但有的需要进行集中以便对某一方面进行突破，有的需要进行分工以便在较大的领域中能在较短时间内取得比较完整的数据，也还需要自制一些仪器（例如目前一些单位在进行接触角测定仪的工作），有些需要对现有仪器进行试探性的工作（如现有红外光谱仪的光谱比较及误差放大微型计算机计算）等等。为了加快这方面工作，也需要引进一些必要的仪器设备，而且应该选择一些内容，特别是我们比较有条件及与当前复合材料发展有关的内容重点进行研究。

（参考文献从略）

碳纤维复合材料界面粘结性能的研究

中国科学院化学所 九〇三组 孙慕瑾 执笔

碳纤维复合材料是一种轻质高强的材料，它具有许多优异的性能，如热稳定、化学稳定、耐湿性好等等，因此在宇航和航天工业上得以广泛的应用。但它也存在一个比较大的缺点，即剪切强度差。这是由于碳纤维表面光滑而呈惰性，与树脂粘结性差所致。自从此种材料问世以来，就有不少学者从事有关界面方面的研究工作，以期改善界面粘结效果，提高剪切强度。但进展不大，仍有许多问题有待解决。因此对复合材料界面的物理-化学性能与粘结强度间的关系进行研究，不论在理论上或生产实际上都有十分重要的意义。

一、实验

1、原材料

日本M—40高模量石墨纤维（已去胶，以下简称石墨纤维）；

广州催化碳纤维（未上胶，以下简称碳纤维）。

2、纤维的表面处理

石墨纤维用60%的 HNO_3 溶液煮24、48、72小时，然后用蒸馏水洗到 $\text{pH} \approx 5$ 。

碳纤维也用60%的 HNO_3 溶液煮2、4、6、8小时，然后用蒸馏水洗到 $\text{pH} = 5.7$ 。

3、纤维的强度测定

用复丝测定未经氧化处理与不同氧化时间处理的纤维拉伸强度。

4、比表面的测定

用ST—03比表面孔径测定仪，分别测定

氧化与未经氧化的碳纤维的比表面。

5、表面反应性

采用溶液吸附法，以亚甲基蓝作为吸附质，用分光光度法分析吸附前后溶液浓度的变化，在30℃下等温吸附72小时，得到吸附等温线，并按F·Langmuir直线方程处理，求得最大吸附量作为纤维表面反应性的表征量。

6、纤维浸润性的测定

用自制的KH—903型接触角测定仪测定不同氧化时间的碳纤维与环氧树脂基体的接触角来表征纤维的浸润性。

7、复合工艺

1) 浸胶过程

纤维浸入基体液（环氧648 + BF_3 -乙胺 + 丙酮）中10分钟，取出放在离型纸上，在72~80℃烘箱中预固化45分钟赶走溶剂及低分子挥发物。

2) 压制过程

将预固化的纤维包上玻璃纸放在压模中加热加压固化成型，条件为100℃时加接触压力，130℃时加半压，140℃加全压100公斤/厘米²，150℃保温1小时，180℃保温1小时。

3) 后处理过程

为了消除样品残余的内应力，在180℃下后处理7~8小时。

8、力学性能测试

1) 试样加工

压制件按短梁剪切试体的尺寸加工，每一组加工五个试样。

2) 短梁剪切强度的测定

以1:5的厚跨比, 10毫米/分的加载速度测定试体的剪切强度(上压头R=4毫米)。

二、结果与讨论

1、氧化处理对纤维强度的影响

碳纤维氧化时间与拉伸强度的关系 表1

氧化时间 (小时)	0	2	4	6	8
拉伸强度(公斤/厘米 ²)	1.94×10^4	1.13×10^4	0.73×10^4	0.45×10^4	0.47×10^4

由表1可知, 60% HNO₃溶液热煮碳纤维来处理其表面, 对纤维的拉伸强度损失较大。

2、氧化处理对纤维的比表面影响

石墨纤维氧化时间与比表面关系 表2

氧化时间 (小时)	0	24	48	72
比表面 (米 ² /克)	0.31	1.67	2.76	3.33
比表面增加速率 (米 ² /克·时)		0.06	0.05	0.04

碳纤维氧化时间与比表面的关系 表3

氧化时间 (小时)	0	2	4	6	8
比表面 (米 ² /克)	13.70	27.00	33.12	76.20	57.37
比表面增加速率 (米 ² /克·时)		6.65	4.86	10.42	5.46

由表2、3的结果可知, 不论是石墨纤维或碳纤维, 经60% HNO₃溶液处理, 从总的趋势来看, 比表面都增加。这对提高复合的物理界面以及有效的界面积增大起到了积极的作用, 不过两种纤维的这种效应是不同的, 碳纤维的比表面增加速率比石墨纤维大。说明了石墨纤维表面晶体比较完整, 结构稳定, 较耐化学腐蚀; 而碳纤维表面晶体缺陷比较多, 所以耐化学腐蚀性差。

3、氧化处理对纤维表面反应性的影响

1) 吸附等温线及最大吸附量

以吸附前后溶液浓度分析所得的结果代入下式, 求得吸附量

$$X = \frac{(C - C')V}{W} \quad (1)$$

式中 X——吸附量(克分子/克);

C——起始的溶液浓度(克分子/升);

C'——吸附平衡后的溶液浓度(克分子

V——吸附溶液的体积(升);

W——纤维的重量(克)。

以X对C作图得到图1、3、5即为吸附等温线图。

将X和C代入F·Langmuir直线方程式, 并以C/X对C作图, 得到图2、4、6。由斜率求得X_m(最大吸附量, 即表面单分子吸附层的量), 通常以此值作为反应性的表征量。

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{KX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2)$$

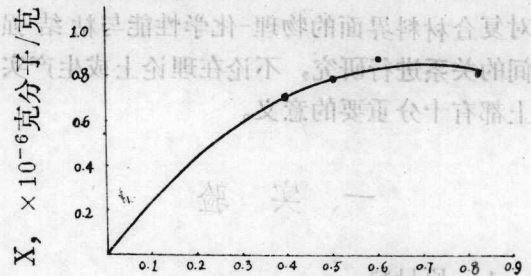


图1 未氧化处理的碳纤维在30°C下的吸附等温线

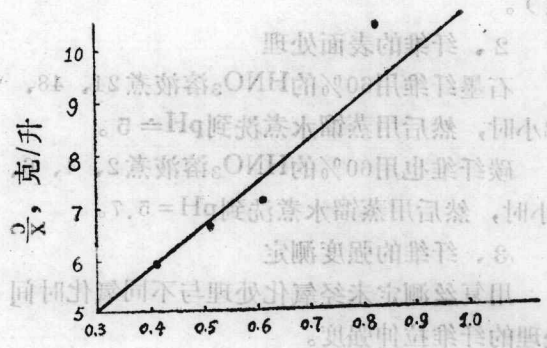


图2 未氧化处理的碳纤维C/X对C关系
由斜率求得表面反应性为 9.4×10^{-6} 克分子/升

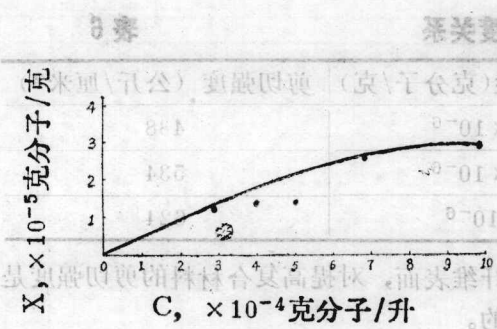


图3 四小时氧化处理的碳纤维在30℃下的吸附等温线

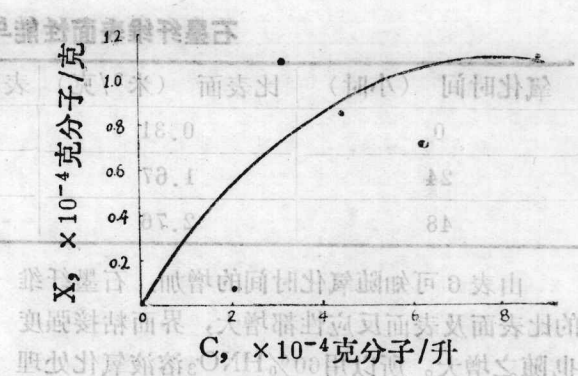


图5 八小时氧化处理的碳纤维在30℃下的吸附等温线

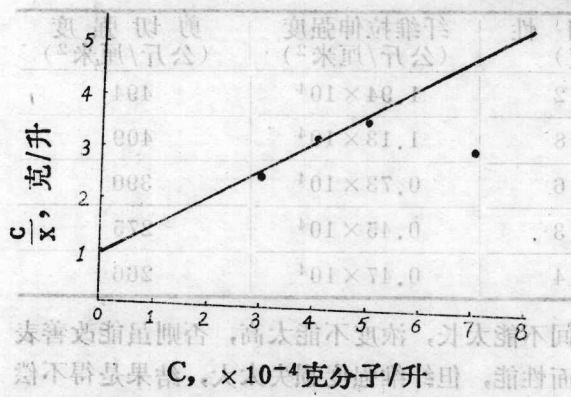


图4 四小时氧化处理的碳纤维C/X对C关系由斜率求得表面反应性为 30×10^{-6} 克分子/升

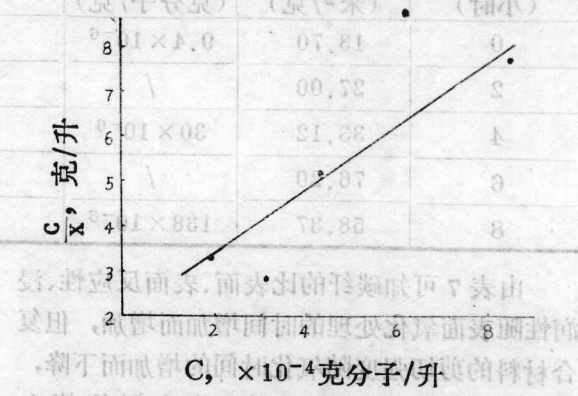


图6 八小时氧化处理的碳纤维C/X对C的关系由斜率求得表面反应性为 138×10^{-6} 克分子/升

2) 氧化程度与表面反应性的关系

碳纤维氧化时间与反应性关系 表4

纤维品种	氧化时间(小时)	表面反应性(克分子/克)
广州催化碳纤维	0	9.4×10^{-6}
	4	30×10^{-6}
	8	138×10^{-6}
日本M-40石墨纤维*	0	2.4×10^{-6}
	24	3.8×10^{-6}
	48	10×10^{-6}
	72	11.6×10^{-6}

*由一点法求得 X_m

由表4可知纤维的表面反应性随氧化时间的增加而增加，碳纤维增加的速度比石墨纤维快。这是由于碳纤维石墨化程度差、表面晶体小、缺陷多、容易被氧化所致。

4、氧化程度与树脂浸润性关系

将不同氧化处理过的碳纤维在20℃下与618环氧-二乙烯三胺体系接触4小时之后，测定其接触角，结果如表5。

碳纤维氧化程度与浸润性关系 表5

氧化时间(小时)	0	2	4	6	8
接触角(度)	48.2	38.8	50.6	34.3	33.4

由表5可知碳纤维与树脂的浸润性基本上随氧化程度的增加而增加，这是由于碳纤维氧化之后，极性提高，表面能升高，因此对树脂的浸润性增加。

5、纤维表面物理-化学性能对界面粘接的影响

石墨纤维表面性能与剪切强度关系

表 6

氧化时间 (小时)	比表面 (米 ² /克)	表面反应性(克分子/克)	剪切强度 (公斤/厘米 ²)
0	0.31	1.6×10^{-6}	438
24	1.67	3.8×10^{-6}	534
48	2.76	10×10^{-6}	624

由表 6 可知随氧化时间的增加, 石墨纤维的比表面及表面反应性都增大, 界面粘接强度也随之增大。所以用 60% HNO₃ 溶液氧化处理

石墨纤维表面, 对提高复合材料的剪切强度是有效的。

碳纤维表面性能与剪切强度关系

表 7

氧化时间 (小时)	比表面 (米 ² /克)	反应性 (克分子/克)	浸润性 (度)	纤维拉伸强度 (公斤/厘米 ²)	剪切强度 (公斤/厘米 ²)
0	13.70	9.4×10^{-6}	48.2	1.94×10^4	494
2	27.00	/	38.8	1.13×10^4	409
4	33.12	30×10^{-6}	50.6	0.73×10^4	390
6	76.20	/	34.3	0.45×10^4	275
8	58.37	138×10^{-6}	33.4	0.47×10^4	266

由表 7 可知碳纤的比表面、表面反应性、浸润性随表面氧化处理的时间增加而增加, 但复合材料的剪切强度随氧化时间的增加而下降, 这是由于纤维本身的强度随氧化时间的增加而下降所致的。由此可见 HNO₃ 处理碳纤维时

间不能太长, 浓度不能太高, 否则虽能改善表面性能, 但纤维强度损失太大, 结果是得不偿失。因此要综合考虑, 应保证纤维强度保持在一定水平上, 设法提高表面活性才能取得满意的结果。(参考文献略)

环氧-酚醛(锌)树脂的固化

北京航空学院 殷立新*

本文通过测定不溶性树脂含量, 研究双酚 A 型环氧树脂和氧化锌催化的热固性酚醛树脂的固化规律, 并探讨了不同合成条件下制得的酚醛(锌)树脂及酚醛(锌)树脂用量等因素对环氧树脂固化过程中不溶性树脂生成速度的影响。

实验部分

* 七八届毕业生高明艳参加部分试验工作

1、酚醛(锌)树脂合成

在 1000 毫升装有搅拌器和冷凝器的三口瓶中加入规定量的苯酚、甲醛及氧化锌(均为分析纯试剂, 苯酚与甲醛的克分子比为 1:2), 将三口瓶置于油浴中, 逐渐升温到回流, 搅拌至规定时间, 拆去油浴, 并冷却至室温停放, 使催化剂完全沉析, 分离出树脂溶液。将树脂