

氰酸酯 / 环氧树脂的湿热老化机理

郑亚萍¹ 张娇霞¹ 许亚洪² 戴峰² 王波³

(1 西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

(2 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

(3 武汉大学物理科学与技术学院,武汉 430072)

文 摘 采用热失重、热机械分析、正电子湮没技术 (PAL)对氰酸酯/环氧树脂体系湿热老化前后的性能进行了测试,对体系的吸水机理进行了研究。结果表明:该体系的吸水率为 1.8%,湿热老化后对体系的热失重温度没有影响,体系的储存模量降低了 95 MPa, T_g 降低了约 7,损耗峰变宽并向低温方向移动。湿热老化后自由体积尺寸减小,自由体积浓度增大,体系中的水分起着增塑剂的作用,导致基体中形成更多的微裂纹。

关键词 氰酸酯,湿热老化,正电子湮没,自由体积

Moisture Absorption Mechanism of Cyanate Ester/Epoxy Matrices by Positron Annihilation Technique

Zheng Yaping¹ Zhang Jiaoxia¹ Xu Yahong² Dai Feng² Wang Bo³

(1 Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Aerospace Research Institute of Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

(3 School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Absorption of cyanate ester/epoxy matrices was studied by using thermal TGA, DMA and positron annihilation technique (PAL) in an attempt to understand the moisture absorption mechanism. It is found that the moisture absorption rate of cyanate ester/epoxy is 1.8%. The thermal weight loss temperature is not changed after absorbing water. Because cyanate ester/epoxy absorbs moisture, modulus decreases by about 95 MPa and T_g decreases by about 7. The water molecules penetrate the resin as plasticizer agent with free volume size decreasing and concentration increasing, resulting in more cracks in the cyanate ester/epoxy matrix.

Key words Cyanate ester, Moisture absorption mechanism, Positron annihilation, Free volume

1 前言

氰酸酯树脂 (CE) 是含有两个或两个以上氰酸酯官能团 ($-OCN$) 的高性能介电功能树脂基体。其极低的介电损耗角正切值、耐湿热性能、良好的力学性能以及工艺性使之在航空、航天和电子工业领域的应用备受瞩目^[1~4]。CE 含有三嗪环、苯环等耐热性能优良的基团,加上交联密度大,结构致密,亲水基团很少,是弱极性或非极性的交联高聚物,因此其吸湿率很低。但由于 CE 单体聚合后的交联密度大,加上分子中三嗪环结构高度对称,造成其固化物较脆,不能满足广泛应用的要求,另外 CE 的价格较高也限制了其广泛应用。因此研究人员采取各种方法对其改

性,其中环氧树脂改性 CE 体系受到人们的重视。然而环氧树脂的介电性能和耐湿热性较差,在改善 CE 韧性、降低成本的同时,损失了其优异的介电性能和耐湿热性能^[5~6]。关于 CE 与环氧树脂固化体系的研究主要集中在力学、电学、固化机理等方面的研究^[1~8]。对于耐湿热性也有涉及,主要是耐湿热曲线的测定及树脂比例对耐湿热性的影响。对于共固化体系其吸水机理的探讨,很少有文章涉及。本文主要针对氰酸酯/环氧树脂固化体系耐湿热机理进行探讨。

2 实验

2.1 原材料

收稿日期:2008-06-17;修回日期:2008-07-03

作者简介:郑亚萍,1969年出生,副教授,博士,主要从事聚合物基复合材料、纳米复合材料以及纳米流体的研究。E-mail:zhengyp@nwpu.edu.cn

环氧树脂 618,无锡树脂厂;氰酸酯 S,西安大禾化工材料有限公司;二氨基二苯基砒 (DDS),上海合成树脂所。

2.2 浇注体制备

取 30份环氧 618和 70份氰酸酯 S,加热混合搅拌均匀 130 /45 min,抽真空 30 min,倒入模具中固化。固化制度:130 /2 h+160 /2 h+180 /2 h+200 /2 h。

2.3 分析测试

吸湿率测试按 GB1034—86 进行,热机械性能 (DMA)在 DDV EA (日本 Toyo Baldwin Co Ltd)分析仪上测试,试样尺寸为 10 mm ×20 mm ×3 mm,测量温度范围 0 ~ 200 ,升温速率 2 K/min,频率 11 Hz。TGA 分析采用美国 TA 公司的 TGAQ50型热失重分析仪,升温速率 20 /min,N₂保护,对吸水前后的共固化体系进行热稳定性分析。电性能测试时,浇注体大小为 27 mm ×27 mm ×2 mm,测试频率为 50 Hz,分别测试样片在干态和湿态时的介电常数和介电损耗角正切值。

正电子湮没实验方法:实验所用正电子寿命谱仪为美国 ORTEC 公司生产的 583 快定时电路组成的“快—快”符合系统,探头为 BaF₂晶体和 XP2020Q 光电倍增管组成,系统时间分辨率约为 29 ns,正电子放射源为 1.6 ×10⁶ Bq 的 ²²Na,由 NaCl 溶液滴在 Ni 膜上制成。实验时,放射源夹在两片相同的试样中间成夹心式,每个谱的总计数大于 10⁶,每个谱的收谱时间为 1~2 h。整个实验在室温下测定。样品尺寸为 10 mm ×10 mm ×4 mm。示意图见图 1。

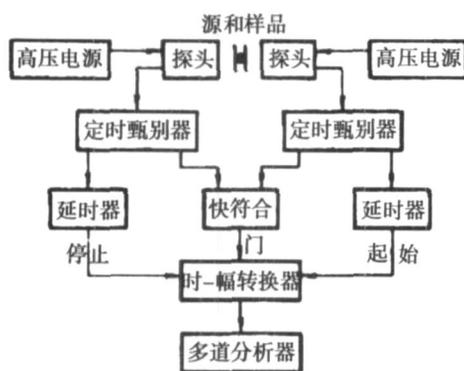


图 1 正电子湮没寿命测试实验示意图

Fig 1 Sketch of positronium annihilation testing experiment

3 结果与讨论

3.1 热失重分析

由于环氧树脂与 CE 的聚合反应属于加成型聚合,成型过程中无低分子副产物放出,分子结构紧

密,故体系的强度较高。固化树脂体系中含有苯环、三嗪环等耐热基团,且交联密度较大,因而具有良好的耐湿热性。通过测试氰酸酯/环氧树脂体系的吸水率为 1.8%。体系的热失重曲线如图 2 所示,水煮后,100 左右即开始有少量失重,说明体系在这个温度有水分蒸发掉,表明体系在水煮过程中所吸收的水分量,氰酸酯/环氧树脂体系吸水率约为 2%左右,与吸水率的测试结果接近。吸水前后热失重温度没有明显改变。可见,水分对体系的分解温度影响不大。

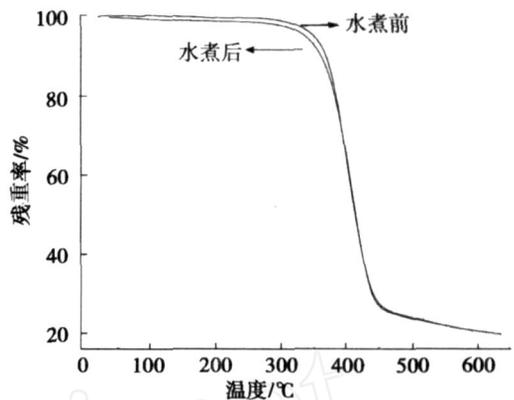


图 2 氰酸酯/环氧树脂热失重曲线

Fig 2 TGA curves of cyanate ester/epoxy matrices

3.2 DMA 分析

为了揭示湿热老化对共混物 T_g 及次级松弛的影响,在水煮前后进行了动力学分析 (图 3~图 5)。

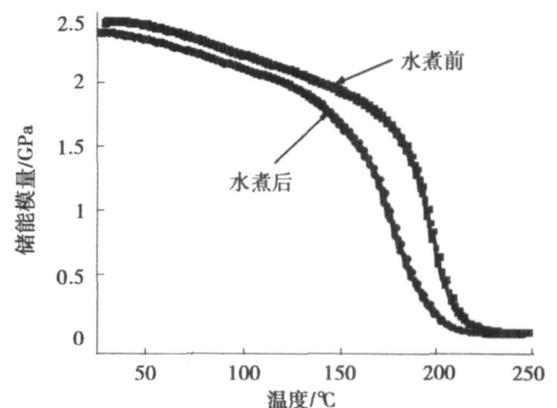


图 3 氰酸酯/环氧树脂水煮前后储能模量的变化

Fig 3 Affection of water on storage modulus

由图 3 可见,吸水后使网络松弛,导致储能模量降低了大约 95 MPa,说明吸水对整个体系的储能模量有一定影响。从图 4 可以看出,吸水后损耗峰向低温方向移动, T_g 降低了约 7 。由图 5 可见,体系吸水后 t_g 峰值向低温方向移动,且峰形略微变宽,说明水分对整个体系有一定影响,但影响程度不大。

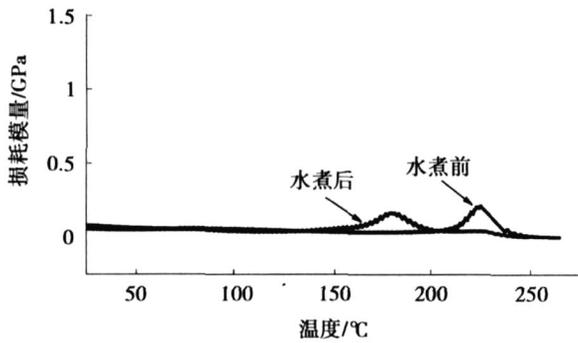


图 4 氰酸酯/环氧树脂水煮前后损耗模量的变化

Fig 4 Affection of water on loss modulus

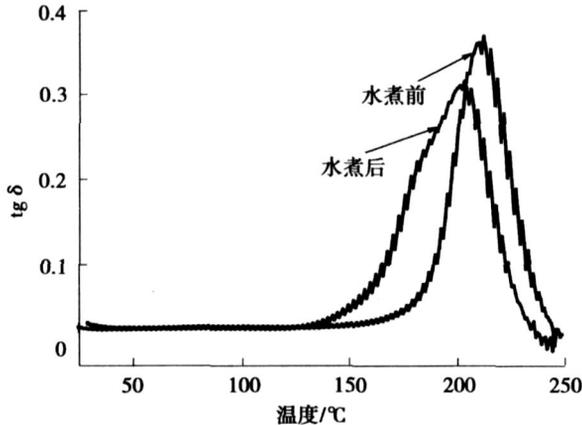


图 5 氰酸酯/环氧树脂水煮前后损耗角正切值

Fig 5 Affection of water on tg

3.3 正电子湮没

在 高分子材料中,正电子不仅可与电子直接湮

没,还可以与介质中的电子形成亚稳态的原子结构——正电子束而后湮没。根据组成正电子束的正电子与电子的自旋态可分为自旋单态 ($p - Ps$)和自旋三重态 ($o - Ps$)。由于正电子束的尺度仅为 $0.106 \mu\text{m}$,且 $o - Ps$ 优先局域在自由体积中形成并湮没,故测量 $o - Ps$ 的湮没参数,即可得到高分子材料的微结构信息^[9]。

利用拟合分辨函数的程序——RESOLVTION 将正电子寿命谱的分辨函数近似为两个高斯分布的叠加。在相同分辨函数的条件下,用 PATFIT 解谱程序解出结果,其拟合优度都保持在 $0.9 \sim 1.2$,所有测量的寿命谱均分解为三个寿命成分。一般认为,两个较短寿命分量 τ_1 ($150 \sim 200 \text{ ps}$) 来源于 $p - Ps$ (仲电子束) 的湮没, τ_2 ($300 \sim 400 \text{ ps}$) 来源于自由正电子的湮没, τ_3 ($1 \sim 10 \text{ ns}$) 来源于 $o - Ps$ (正电子束) 在非晶区自由体积孔洞的 Pick-off 湮没。在 高分子中,两个较短寿命随温度基本不变,最长寿命分量与自由体积紧密相关,故在此只分析最长寿命分量 τ_3 的变化^[10]。

对于 氰酸酯/环氧树脂共固化体系吸水前后的样品做正电子湮没实验,并与纯环氧树脂吸水前后的正电子湮没结果作对比。表 1 给出了 PATFIT 程序解谱得到的第三寿命成分的参数 τ_3 、 I_3 以及第二寿命成分的参数 I_2 。其中 τ_3 表示正电子湮没时间,反映了自由体积尺寸的大小, I_3 表示正电子湮没的寿命强度,反映了自由体积的浓度。 I_2 反映体系中界面层的多少,界面层越多,就有更多的正电子被界面层捕获。

表 1 正电子湮没实验结果

Tab 1 Data of PLA experiments

体系状态	τ_3 / ns	$I_2 / \%$	$I_3 / \%$
环氧 618/DDS 水煮前	1.7962 ± 0.0195	40.9142 ± 2.3370	22.6112 ± 0.4021
环氧 618/DDS 水煮后	1.7940 ± 0.0183	44.8178 ± 2.3811	22.7985 ± 0.3653
氰酸酯/环氧 水煮前	1.9657 ± 0.0224	39.8694 ± 2.3169	22.2035 ± 0.3610
氰酸酯/环氧 水煮后	1.9047 ± 0.0202	43.1053 ± 2.6005	22.4975 ± 0.3428

对于 环氧 618 体系,采用 DDS 固化, τ_3 比 氰酸酯/环氧体系小,纯环氧树脂体系的 I_3 比 氰酸酯/环氧树脂略大,说明纯环氧树脂体系比 氰酸酯/环氧树脂体系固化所得体系的自由体积尺寸小,两者的自由体积浓度基本接近。纯环氧树脂体系的 I_2 比 氰酸酯/环氧树脂体系的略大,说明纯环氧树脂体系中的界面含量高于 氰酸酯/环氧树脂体系。 氰酸酯/环氧树脂体系中由于存在双酚 A 环二氢脲酸酯笼状物结构而呈现大的自由体积特征,因此 τ_3 值高于纯环氧树脂体系。 氰酸酯体系所形成的界面更少。经水煮后两个体系的 τ_3 均减小,表明体系经水煮后自由体

积尺寸减小,说明水占去了体系中的部分自由体积,这与 Elwell 等^[11]的研究结果一致。经水煮后, I_2 均增大,说明体系吸水后形成更多的界面层。水煮后,两个体系的 I_3 增大,表明体系的自由体积浓度增大,即孔穴数量增加。水分子具有增塑作用,吸水后,使树脂中的分子链运动能力增强,增加了分子链的随机运动构象数,增加了分子链的活动能力,从而增加了自由体积空洞数目,即正电子湮没参数 I_3 增大。 氰酸酯/环氧树脂体系吸水后,由于水分子的增塑作用,导致在树脂基体中出现微裂纹,形成更多的界面,使 I_2 增大。

由以上分析可见,基体树脂吸水后,一部分水分子占据了自由体积,导致自由体积尺寸减小,另一部分水分子分布在树脂基体中,起着增塑作用,形成的孔穴数量增加,体系的自由体积数量增加,同时使树脂基体中形成更多的微裂纹,导致更多的界面形成。

K Sunil^[12~16]的研究表明,聚合物含有一定数量的孔隙,处在潮湿环境中,水分会渗入到聚合物基体中。水分子具有很高的内聚能,会在聚合物中聚集。水分子很小,会和液态或固态的聚合物形成强烈的氢键,形成氢键的热焓是 14.2~27.6 kJ/mol,因此,在水分子和聚合物中的极性分子之间会形成强烈的相互作用。另外一方面,对于非极性聚合物来说,水分子会通过吸附作用聚集在聚合物中。对于极性聚合物来说,水分子不容易在聚合物中聚集,而是更倾向于通过氢键作用,与聚合物结合。

3.4 湿热老化对电性能的影响

湿热老化之后,试样的介电常数由水煮前的 3.057 降为 2.979,介电损耗由 0.028 51 变为 0.028 74,略有增加。水是一种高介电损耗物质,材料吸水后,介电损耗增大,造成材料常温介电性能的不稳定。这是因为试样在温度的作用下,对电介质的极化过程产生了一定的影响;而湿度的影响导致了界面极化的增加,当电场作用后电子或离子在非均相的固化产物中产生堆积,使电介质与电极相邻的两个表面上带有符号相反的电荷,从而使通过电介质的漏导电流增加,引起损耗增加。但氰酸酯/环氧树脂体系耐水性较好,水分对体系结构影响比较小,因此介电损耗略有增加,可以认为基本不变。

4 结论

水煮前氰酸酯/环氧树脂体系的自由体积尺寸高于纯环氧树脂,而界面含量与自由体积浓度低于纯环氧树脂体系。水煮后,一部分水分子占据自由体积,使自由体系尺寸减小,一部分水分子起增塑作用,使体系界面含量与自由体积浓度增大。氰酸酯/环氧树脂体系吸水率约为 2% 左右,水煮后储能模量降低了 95 MPa, T_g 降低了 7,损耗角正切值峰形变宽,并向低温方向移动。水煮后介电损耗略有增加,对于电性能影响不大。

参考文献

1 杨洁颖,梁国正,任鹏刚等. 改性氰酸酯树脂基复合材

料的研究. 功能材料, 2004; 35 (5): 582~584

2 李文峰,梁国正,陈淳. 酚醛氰酸酯/环氧共固化树脂的结构与性能. 材料研究学报, 2006; 20 (6): 637~640

3 秦华宇,吕玲,梁国正. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究. 机械科学与技术, 2000; 19 (1): 137~139

4 杨洁颖,梁国正,唐玉生等. 硼酸铝晶须增强氰酸酯树脂/玻璃布复合材料的研究. 航空学报, 2006; 27 (2): 331~335

5 郭宝春,傅伟文,贾德民等. 湿热老化对氰酸酯树脂酚醛环氧树脂共混物结构与性能的影响. 复合材料学报, 2002; 19 (3): 6~9

6 刘意,张学军. 环氧树脂/氰酸酯树脂的改性研究. 塑料科技, 2007; 35 (3): 42~46

7 纪丽,阎红强,戚国荣. 氰酸酯与改性环氧树脂的共固化反应及固化物的性能研究. 浙江大学学报(理学版), 2003; 30 (6): 657~662

8 王琛. 环氧/氰酸酯体系及其玻璃布复合材料性能的研究. 北京化工大学硕士论文, 2007

9 Wang S J et al. Structural characteristics of HDPE/CaCO₃ polymer composites probe by positron annihilation. Phys Stat Sol, 1994; 142: 275

10 Tang Z, Wang S J. Pc-contin and some aspects of determination of positron annihilation rate distribution. Materials Science Forum, 1995; 175~178: 1 001

11 Elwell R J, Pethrick D R. Positron annihilation studies of poly (methymethacrylate) plasticized with dicyclohexyl phthalate. Eur Polym. J, 1990; 26: 853~856

12 Karad S K, Jones F R. Mechanisms of moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices: the clustering of water molecules. Polymer, 2005; (46): 2 732~2 738

13 Karad S K, Jones F R, David Attwood. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices part . The reverse thermal effect. Polymer, 2002; (43): 5 643~5 649

14 Karad S K, Jones F R, David Attwood. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices part . Effect of spiking parameters. Polymer, 2002; (43): 5 209~5 218

15 Karad S K, Jones F R, David Attwood. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices part : Effect of resin structure. Composites: part A, 2005; (36): 764~771

16 Karad K S, Jones F R, David Attwood. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices part . Effect of blend composition. Composites: part A, 2002; (33): 1 665~1 675

(编辑 吴坚)