

乙烯基酯树脂的微观结构及其力学性能研究*

李 鹏 杨小平 王成忠 余鼎声**

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所 北京 100029)

摘 要 树脂的微观结构决定其力学性能, 乙烯基酯树脂微观结构的一个重要特征就是凝胶粒子和两相结构的存在. 采用 SEM、DSC 研究了乙烯基酯树脂固化过程中凝胶粒子的形成过程及两相结构对固化放热的影响, 结果表明, 凝胶粒子在固化树脂中呈群状分布, 每群凝胶粒子的最大尺寸为 20 μm 左右, 每群凝胶粒子由许多独立凝胶粒子组成; 凝胶粒子的形成使树脂产生了两相结构, 使树脂的恒温 DSC 残余放热呈双峰分布; 树脂的固化条件影响其微观结构. 力学性能测试的结果表明树脂的固化条件影响其力学性能, 低温固化树脂(80 $^{\circ}\text{C}$ 固化)的后固化可以提高其拉伸强度和弯曲强度, 对于高温固化树脂(120 $^{\circ}\text{C}$ 固化), 则出现相反的趋势, 后固化降低了树脂的拉伸强度和弯曲强度.

关键词 乙烯基酯树脂, 凝胶粒子, 残余热, 两相结构, 力学性能

乙烯基酯树脂是 60 年代发展起来的一种新型树脂, 它是由环氧树脂与甲基丙烯酸通过开环加成反应而制得. 它保留了环氧树脂的基本链段,

又具有不饱和聚酯树脂的良好的工艺性能, 广泛应用于玻璃钢耐腐蚀制品及化工耐腐蚀工程^[1-7]. 其典型的化学结构式如图 1 所示.

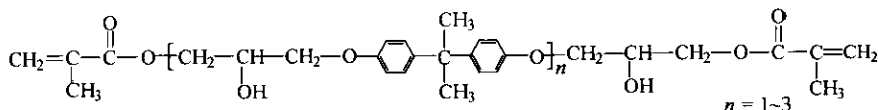


Fig. 1 Molecular structure of epoxy vinyl ester

作为自由基共聚反应, 乙烯基酯树脂固化过程中的一个重要特征是凝胶粒子的形成和两相结构的产生. 对于凝胶粒子的形成过程, 目前已被普遍接受的观点是, 凝胶粒子形成于树脂的凝胶点之前, 凝胶粒子之间相互团聚形成凝胶粒子群(Cluster), 凝胶点以后, 体系中不再产生新的凝胶粒子^[2-8]. 在固化树脂体系中含有凝胶粒子区域和非凝胶粒子区域, 由于凝胶粒子的交联密度高于周围的非凝胶粒子区域的, 凝胶粒子的力学性能要高于非凝胶粒子区域的, 因此, 固化树脂的力学性能(拉伸、弯曲等)主要由固化树脂的非凝胶粒子区域的力学性能所决定^[6]. 由于凝胶粒子的形态与固化条件(引发剂的种类、固化温度等)、界面以及填充材料的类型有很大关系, 虽然可以用许多方法验证凝胶粒子的存在, 例如偏光显微镜、色谱柱法^[9,10]、原子力显微镜^[2,8], 但是应用 SEM 观察浇注体的断面依然是最简单、最有效的方法. 应用偏光显微镜观察粒子的形态时, 由于树脂置

于两块载物片之间, 树脂的固化必然受到界面的影响, 其次, 树脂的含量太少, 树脂层太薄, 因此观察到的凝胶粒子与正常条件下固化树脂内部的凝胶粒子不一致; 应用其他的方法验证凝胶粒子的大小及形态时, 很容易导致凝胶粒子群的破坏, 所以, 迄今为止, 关于凝胶粒子的具体形态及其尺寸方面, 还没有一个统一的结论.

本文应用 SEM 观察到了固化乙烯基酯树脂断面的凝胶粒子的微观形态, 同时应用 DSC 法测定等温固化样品的残余热, 通过残余热的分析, 研究了恒温固化温度对固化乙烯基酯树脂的两相结构的影响. 通过不同固化条件(固化时间、固化温度等)下的浇注样条力学性能对比分析了凝胶粒子与力学性能之间的关系, 以便进一步研究树脂的微观结构与性能的关系.

* 2003-09-17 收稿, 2004-02-25 修稿; 国家 863 计划资助项目(项目号 2001AA335030); ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 原材料

乙烯基酯树脂, HETRON 922, 苯乙烯含量 45%, 美国 Ashland 化学公司。

引发剂, 过氧化苯甲酸叔丁酯, 10 h 半衰期温度为 105℃, 天津阿克苏诺贝尔公司。

1.2 实验方法

将乙烯基酯树脂与引发剂按照重量比 100:1 的比例混合均匀, 脱泡后在差示扫描量热仪(DSC, PYRIS-1 型)上恒温扫描, 高纯钢校准, N_2 保护, 恒温扫描的温度分别为 80℃, 90℃, 100℃, 110℃, 120℃。恒温扫描完成后, 把试样降到室温, 然后进行升温 DSC 扫描, 测试试样的恒温反应之后的残余热, 升温速度为 5 K/min, 升温范围从室温到 210℃。

将上述比例的树脂与引发剂混合均匀、脱泡后, 注入模具升温固化。固化条件分别为 80℃ × 3 h、120℃ × 2 h, 然后分别在 135℃ 下后固化 1 h。用扫描电镜(SEM, Cambridge S-250)观察浇注体的断

面形貌。对树脂浇注体的力学性能测试采用万能材料试验机(Instron-1121), 分别依据 GB2568-81, GB2570-81 进行浇注体的拉伸和弯曲性能测试。用动态热机械分析仪(DMTA, Rheometric of Scientific Inc.)测定浇注体试样的动态热机械性能, 频率 1 Hz, 升温速度 5 K/min。

2 结果与讨论

2.1 不同固化条件下树脂凝胶粒子的微观形态

采用 SEM 观察树脂浇注体的断面可以非常直观地观察到不同固化条件下凝胶粒子的微观形态。图 2 至图 4 是树脂浇注体断面的 SEM 图, 从图 2(a)可以看出, 树脂在 80℃ 固化 3 h 后, 其整个断面布满了凝胶粒子群, 凝胶粒子的尺寸大小不一, 最大的凝胶粒子群的直径大约在 20 μm 左右, 凝胶粒子群之间的断裂面光滑; 从图 2(b)可以看出每一个凝胶粒子群有很多凝胶粒子组成, 凝胶粒子呈现珊瑚状, 凝胶粒子的尺寸不一, 最大凝胶粒子的直径约为 4 μm 左右。

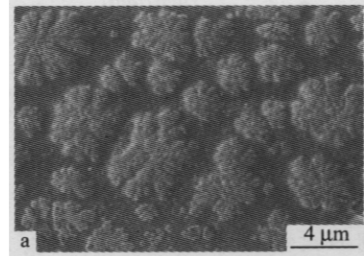
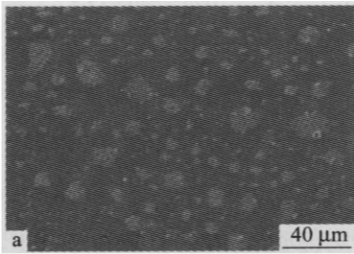


Fig. 2 SEM micrographs of the fracture surface of VE resin isothermally cured at 80℃ for 3 h(1#)

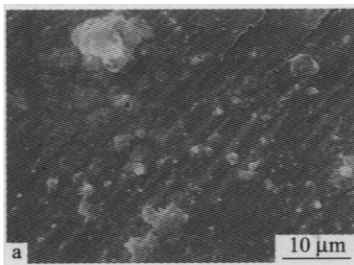


Fig. 3 SEM micrographs of the fracture surface of VE resin isothermally cured at 120℃ for 2 h

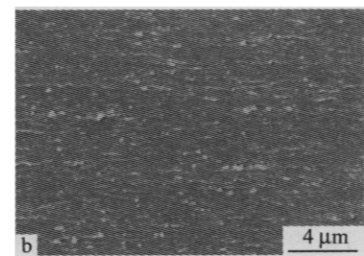
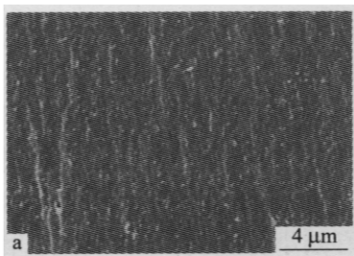


Fig. 4 SEM micrographs of the fracture surface of VE resin isothermally cured and then post-cured at 135℃ for 1 h
a) Cured at 80℃ for 3 h; b) Cured at 120℃ for 2 h

图 3 是乙烯基酯树脂在 120℃ 固化 2 h 后的断面 SEM 图, 可以看到凝胶粒子群仍然存在, 但边缘已开始模糊, 小的凝胶粒子增多并逐渐与周围的非凝胶部分融为一体, 逐渐向宏观均相形态过渡。

当树脂浇注体经过 135℃ 1 h 的后处理后, 无论是 80℃ 还是 120℃ 固化条件下的断裂面均呈完全的均相结构, 凝胶粒子消失 (图 4)。由于后处理的温度高于其玻璃化温度, 凝胶粒子之间交联度较低的区域未反应的单体重新反应, 交联度提高, 使这个固化树脂的交联度趋于一致, 因此观察不到凝胶粒子的存在。另外, 高温固化的断面 (图

4b) 似乎比低温固化的 (图 4a) 要光滑, 应该是树脂在高温固化时的固化度较高所致。

2.2 树脂体系的微观结构及等温 DSC 的残余热分析

图 5(a) 为树脂在不同温度下等温固化的 DSC 图, 从图中可以看出, 固化温度越高, DSC 曲线越尖锐, 达到放热峰的时间越短, 反应越快。从图 5(b) 中可以看出, 恒温固化温度越高, 反应放热越多, 由于反应热与树脂体系反应程度成正比, 因此, 树脂的固化温度越高, 树脂体系的单体的转化率越高。

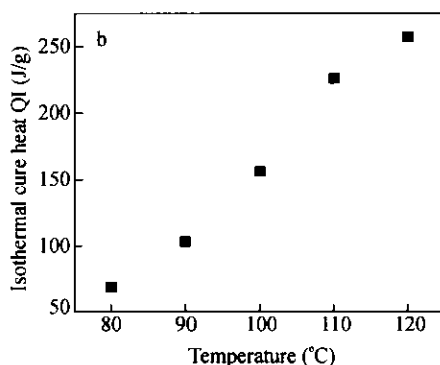
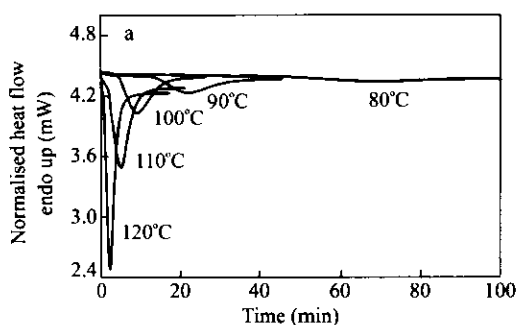


Fig. 5 DSC isothermal cure thermographs (a) and isothermal cure heat obtained from isothermal DSC (b) for VE resin at different temperatures

乙烯基酯树脂在固化过程中形成凝胶粒子, 由于凝胶不溶于任何介质, 必然产生两相结构, 由于两相结构的密度及组成的差异, 交联反应的程度不同, 两相结构的玻璃化转变温度不一样; 其次, 不同固化温度下单体的转化率不一样, 恒温固化完成后, 高温固化的单体转化率大于低温固化的单体转化率。因此, 经过不同温度的等温固化后, 树脂内两相结构形态与分布的差异可以测试试样的恒温反应之后的残余热, 通过残余热 DSC 的差别得到推断。

图 6 是乙烯基酯树脂经不同温度等温固化后的残余热 DSC 曲线。从图中可以看出, 乙烯基酯树脂的 80~110℃ 等温固化的 DSC 残余热曲线由两个峰组成, 第一个峰的放热量随恒温温度的升高明显减小, 峰顶温度略有降低, 第二个峰的放热量也虽然随恒温温度的升高而减小, 但是减小的幅度不大, 恒温温度在 100℃, 110℃ 的第二个放热峰基本重合在一起, 峰值温度基本不变。而在 120℃ 等温固化的 DSC 残余热曲线仅有一个峰, 并且与 100℃、110℃ 的第二个峰基本重合。

从不同固化温度下树脂体系 DSC 残余放热

量 (图 7) 可以明显看出, 随固化温度的升高, 树脂体系的残余放热逐渐降低, 表现为在高温固化中凝胶粒子形成充分, 固化程度较高。由于在乙烯基酯树脂固化过程产生凝胶粒子, 凝胶粒子区域交联度大, 单体转化率高, 分子链的松弛需要克服的温度高, 非凝胶粒子区域交联度小, 单体的转化率低, 分子链在较低的温度下就可以得到松弛。因此, 残余热的第一个峰是由于非粒子区域残余的单体重新聚合而产生, 残余热的第二个区域是由于粒子区域的单体重新聚合而产生。非凝胶粒子区域的交联度随恒温温度的提高而提高, 因此其残余热随恒温温度的提高而显著降低, 恒温温度 120℃ 时第一个峰的消失, 表明固化树脂中非凝胶粒子区域的交联度与凝胶粒子区域的交联度一致, 或者是由于非凝胶粒子区域的消失, 因此在 120℃ 恒温固化 2 h 后, 不易观察到凝胶粒子的存在, 其仅仅存在于断面的某些区域。由于随温度的提高, 凝胶粒子内部的交联度提高, 因此第二个峰的面积略有减小, 然而在 100~120℃ 恒温固化的第二个峰残余热几乎重合在一起, 说明乙烯基酯树脂的恒温聚合最小残余热与聚合温度无关, 仅

仅与聚合体系有关。

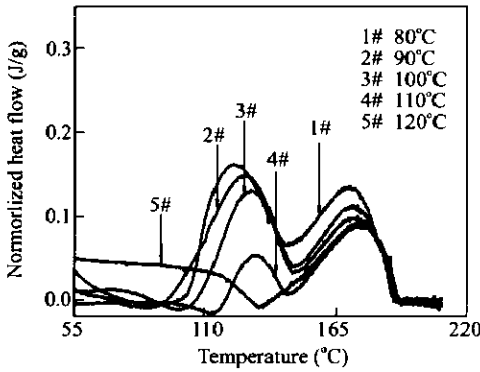


Fig. 6 Rescanned thermographs for the resin cured isothermal at the indicated temperatures

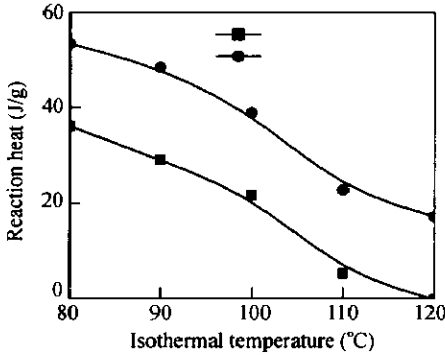


Fig. 7 Residual heat at different isothermal temperatures obtained from DSC

2.3 固化条件对乙烯基酯树脂的机械性能的影响

2.3.1 固化条件对机械性能的影响 图 8 是树脂在不同固化条件下的拉伸强度和和弯曲强度, 80°C 恒温固化而没有后固化(1#)的样条的拉伸强度最低, 然而经过 135°C 后固化后, 拉伸强度增加了 83%, 从 40.5 MPa 增加到 74 MPa, 弯曲强度增加了 11.8%, 从 173.6 MPa 增加到 206 MPa. 这个结果与通过 SEM 观察到的结果相一致, 即在 80°C 恒温固化后的断裂面含有大量的凝胶粒子群, 同时非凝胶粒子群区域的断面光滑, 而经过后固化后, 未反应的单体重新反应, 由于反应主要发生在非凝胶粒子区域, 使得试样的力学性能提高, 因而试样的断裂面粗糙。

然而, 对于 3# 试样及 4# 试样, 从图中可以看出, 后固化降低了试样的机械性能, 尤其是弯曲强度. 由于后固化过程既是一个物理过程, 又是一个化学过程, 在低温固化时(80°C)树脂体系的反应活性低, 自由基分解的速度慢, 单体的转化率

低, 此时, 后固化主要是一个化学过程, 它使未参加反应的单体充分参加反应, 因此, 低温固化树脂体系的后固化可以提高树脂的力学性能. 在高温固化时(120°C), 树脂体系的反应活性很高, 自由基分解的速度快, 体系反应迅速, 因此分子链段没有机会获得松弛, 消除内应力, 分子链段互相缠结在一起, 缠结点起到联点的作用^[3], 同时, 单体的转化率较高, 因此, 当在 135°C 后固化时, 缠结点解缠, 分子链应力松弛, 后固化主要是一个物理过程, 拉伸强度与弯曲强度相应降低。

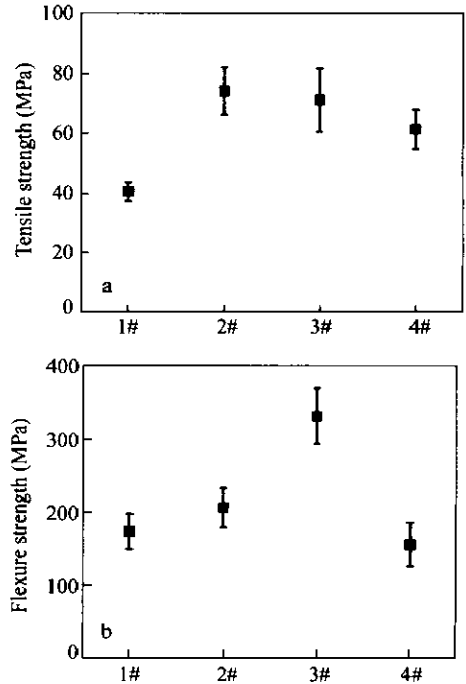


Fig. 8 Tensile strengths (a) and flexural strengths (b) of different samples

Error bars represent one standard deviation

1# : Cured at 80°C for 3 h;

2# : Cured at 80°C for 3 h and postcured at 135°C for 1 h;

3# : Cured at 120°C for 2 h;

4# : Cured at 120°C for 2 h and postcured at 135°C for 1 h

2.3.2 固化条件对树脂的动态机械性能的影响

固化条件(温度、后固化)对树脂的动态机械性能的影响见图 9(a)、(b). 从(a)图中可以看出, 在 80°C 恒温固化而未经过后固化时(1#), 树脂具有 2 个玻璃化转变温度($\tan\delta$ 最大值), 分别为 105.6°C 和 135°C. 从(b)图可以看出 1# 试样的 $\lg E'$ 呈现降低-升高-降低的趋势, 135°C 后固化后(2#), 树脂仅有一个玻璃化转变温度(135°C). 同时可以看出, 1# ~ 4# 样品的最终玻璃化温度几乎一致, 弹性模量曲线的最后部分也几乎重合在

一起。

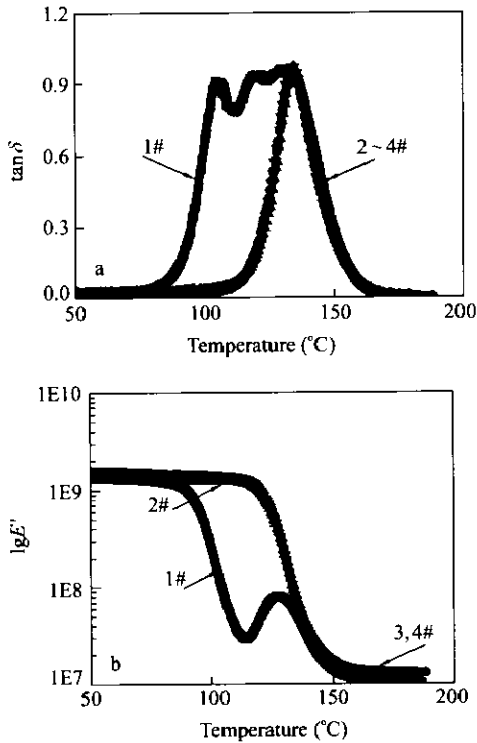


Fig. 9 $\tan \delta$ (a) and flexural modulus (b) versus temperature for a vinyl-ester resin

如上面 SEM 所观察到的, 1 # 试样中具有明显的凝胶粒子群及两相结构, 当进行 DMTA 测试时, 随着试验温度的升高, 两相结构中的非凝胶粒

子相由于交联度较低, 玻璃化温度较低, 因此首先达到其玻璃化温度, 这时 1 # 试样的 $\tan \delta$ -温度曲线出现极大值, $\lg E'$ -温度曲线出现极小值, 随着温度的进一步升高, 未参加反应的单体开始反应, 由于反应主要发生在非凝胶粒子区域, 单体反应使得试样的弹性模量逐渐提高, 达到一定温度后弹性模量开始下降, 出现第二个玻璃化温度^[3]. 2 # ~ 4 # 试样的 DMTA 曲线几乎重合, 可能是此时的非凝胶粒子相的结构比较接近, 因而无法在 DMTA 曲线上表现出来。

综上所述, SEM 观察结果表明, 乙烯基酯树脂在固化过程中产生凝胶粒子, 凝胶粒子在固化树脂中呈群状分布, 每群凝胶粒子的最大尺寸为 20 μm 左右, 每群凝胶粒子由许多独立凝胶粒子组成; 凝胶粒子的形成使树脂产生了两相结构, 使树脂的残余放热呈双峰分布; 树脂的固化条件(固化温度、后处理)影响固化树脂的微观结构. 力学性能分析表明, 固化树脂的力学性能主要由非凝胶粒子区域所决定, 树脂的固化条件显著影响固化树脂的力学性能, 后固化对不同温度下固化树脂的作用不同, 它提高了低温固化树脂的力学性能, 降低了高温固化树脂的力学性能; DMTA 分析表明, 由于非凝胶粒子区域结构的不完善, 与凝胶粒子区域差别太大, 因此, 低温固化时的 DMTA 曲线出现两个玻璃化温度转变区域。

REFERENCES

- 1 Zhang Yikang (张以康). Fiber Reinforced Plastics/Composites (玻璃钢/复合材料), 1998(5): 33 ~ 35
- 2 Cook W D, Simon G P, Burchill P J, Lau M, Fitch T J. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 769 ~ 781
- 3 Scott T F, Cook W D, Forsythe J S. Eur Polym J, 2002, 38: 705 ~ 716
- 4 Ziaee S, Palmese G R. J Polym Sci: Polym Phys, 1999, 37: 725 ~ 744
- 5 Yang Y S, Lee L J. Polymer, 1988, 29: 1793 ~ 1800
- 6 Manisha G, Stephen H C, John M T. Polymer, 2002, 43: 2747 ~ 2760
- 7 Hsu C P, Lee L J. Polymer, 1993, 34: 4496 ~ 4505
- 8 Rey L, Galy J, Sautereau H. Macromolecules, 2000, 33: 6780 ~ 6786
- 9 Hsu C P, Lee L J. Polymer, 1993, 34: 4496 ~ 4505
- 10 Yang Y S, Lee L J. Polymer, 1988, 29: 1793 ~ 180

STUDIES ON THE MICRO-STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CURED VINYL-ESTER RESIN

LI Peng, YANG Xiaoping, WANG Chengzhong, YU Dingsheng

(*Institute of Carbon Fibers & Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract The microstructure in cured resins decides their mechanical properties. An important characteristics in cured vinyl-ester resin is micro-gels and bi-phase structure. The morphological structure of cured vinyl-ester resin and the formation of two-phase structures in vinyl-ester resin has been studied by using SEM and differential scanning calorimetry (DSC). The results demonstrated the existence of clusters of gel-particles with a size of about 20 μm , each cluster of gel-particles containing many gel-particles with coral-like structures. The formation of gel-particles resulted in two-phase structure characterized by the two peaks in the rescanned DSC thermographs of the resin. The cure conditions (temperatures, post-cure) affected microstructure in the cured resins. The results of mechanical properties showed that the cure conditions affected the mechanical properties. The post-cure for the sample isothermally cured at 80 $^{\circ}\text{C}$ increased the tensile strengths and flexural strengths. On the contrary, the post-cure for samples isothermally cured at 120 $^{\circ}\text{C}$ decreased the tensile strengths and flexural strengths.

Key words Vinyl-ester resin, Gel-particles, Residual heat, Bi-phase structure, Mechanical properties