

·专题讲座·

环氧乙烯基酯树脂

(V) 环氧乙烯基酯树脂的物理、力学性能

周润培

(华东理工大学, 上海 200237)

摘要: 论述了环氧乙烯基酯树脂的物理、力学性能与分子结构之间的依赖关系以及各性能间的相互关系。**关键词:** 环氧乙烯基酯树脂; 物理性能; 力学性能**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432(2003)05-0037-02

环氧乙烯基酯树脂具有优秀的耐化学性(主要是指水解稳定性), 被誉为超级耐腐蚀树脂。在实际应用中, 作为优良的耐腐蚀树脂, 光有优秀的耐化学性是不够的。还应具有良好的物理、力学性能和成型工艺性。环氧乙烯基酯树脂正是具备上述优势而在诸多防腐蚀领域得到广泛应用。

在环氧乙烯基酯树脂的物理、力学性能中, 最重要的技术性能是热变形温度、拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率。

1 热变形温度

热变形温度是一项工程技术指标, 没有确切的科学含义, 但它与具有确切科学含义的玻璃化温度切切相关。即玻璃化温度高的聚合物, 其热变形温度也必然高, 反之亦然。凡能增加大分子链刚性的因素, 如提高主链的刚性、旁侧引入极性基团、交联等均能提高玻璃化温度。

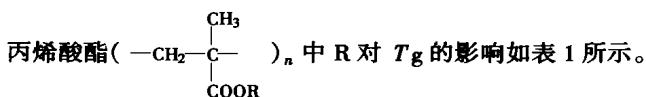
1.1 主链的刚性

主链由饱和单键, 如: $-C-C-$, $-C-N-$, $-C-O-$, $-S-O-$ 等构成的聚合物, 由于分子链可绕单键旋转, 链段的活动能力大, 故一般玻璃化温度 T_g 都不高, 如聚乙烯的 T_g 为 -68°C , 硅橡胶的 T_g 为 -123°C 等。当主链中含有双键时, 虽双键本身不能内旋转, 但由于空障效应小, 故使其邻近的单键更容易内旋转。因此含有双键的大分子链也显柔性, 其 T_g 较低。当主链中引入苯基、联苯基、萘基等芳环或杂环时, 使能发生内旋转的单键比例相对减少, 分子链的刚性增大, 其 T_g 较高。当大分子链为共轭双键结构时, 由于分子链不可能内旋转, 呈僵硬状态, 这类聚合物的 T_g 都超过其分解温度。

1.2 旁侧基团的极性和体积

增加侧基的极性, 一般均增加分子间作用力, 降低单键内旋转的能力, 所以使 T_g 升高。例如: 聚乙烯的 T_g 为 -68°C , 而聚氯乙烯的 T_g 则为 80°C 。

侧基的体积增大, 由于空间位阻的增加, 分子内旋转受阻程度也增加, 故使 T_g 升高。例如: 聚乙烯的 T_g 为 -68°C , 聚丙烯的 T_g 为 -18°C , 而聚苯乙烯的 T_g 则上升为 81°C 。如果侧基是柔性的, 侧基的体积增大, 由于削弱了分子间的作用力, 故而使 T_g 反而下降。例如: 聚甲基

表 1 取代基 R 与 T_g 的关系

R	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$
$T_g/^{\circ}\text{C}$	105	65	35	21	-5

此外, 侧链对称性好的聚合物其玻璃化温度也较低, 例如聚四氟乙烯的 T_g 为 -120°C 。

1.3 共聚

共聚物的玻璃化温度总是介于二种(或几种)不同单体的均聚物的 T_{gi} 之间, 共聚物的 T_g 与组成共聚物的不同单体均聚物的 T_{gi} 之间的关系可以用下列二式之一来表示: 设一共聚物由单体 1 和 2 组成。

$$T_g = V_1 T_{g1} + V_2 T_{g2} \text{ 或}$$

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$$

式中: T_{g1} 、 T_{g2} 分别为均聚物 1 和 2 的玻璃化温度(以绝对温度 K 表示); V_1 及 V_2 为各组分的体积分数; W_1 及 W_2 为各组分的质量分数。

1.4 化学交联

大分子链间的交联妨碍了链段的运动, 因而使 T_g 升高。例如: 苯乙烯和二乙烯苯共聚物的玻璃化温度随着二乙烯苯含量的增加而升高, 见表 2。

表 2 二乙烯苯对 T_g 的影响

二乙烯苯的含量/%	0	0.6	1.5
玻璃化温度 $T_g/^{\circ}\text{C}$	81.0	89.5	97.0

对于硫化橡胶^[2] $T_g(\text{K}) = T_{g0} + 3.9 \times 10^4 / \bar{M}_c$

式中 T_{g0} 为未硫化橡胶的玻璃化温度;

\bar{M}_c 为交联点间链段的平均分子质量。

对于环氧树脂^[3] $T_g(\text{C}) = T_{g0} + 14815 / \bar{M}_c$

式中 T_{g0} 为未交联环氧树脂的玻璃化温度;

\bar{M}_c 为交联点间链段的平均分子量。

由此可见, 对于网状结构的聚合物, 交联点间链段的平均分子质量越小(即交联密度越高), 则其玻璃化温度也随之升得越高。

必须指出, 虽然玻璃化温度可以科学地表征聚合物的

收稿日期: 2003-04-30

作者简介: 周润培 (1934-), 男, 上海市人, 留苏化学博士, 华东理工大学教授。

耐热性，但在实际应用中，常以热变形温度作为材料耐热性的指标。

热变形温度按 ASTM D-648 规定，是指材料在 1.86 MPa 或 0.46 MPa 负荷下，材料变形达到一定尺寸时的温度。材料在 1.86 MPa 和 0.46 MPa 负荷下所测得的热变形温度值是不同的，这一点在引用热变形温度作为材料耐热性指标时必须加以注意。

2 拉伸强度、拉伸模量和断裂延伸率

在聚合物的力学性能中，拉伸强度、拉伸模量和断裂延伸率是三项最重要的技术指标。作为具有网状结构聚合物的热固性树脂，由于在外力作用下形变能力较差，一般无屈服点而呈脆性破坏，因此断裂延伸率这一指标显得格外重要。

按聚合物蠕变四元模型（柯培可模型）的说法，聚合物在外力作用下产生的形变由三个部分组成：普弹形变、高弹形变和塑性形变。

设： σ 为外力（负荷）， E_1 为普弹模量（杨氏模量）， E_2 为高弹模量， η_3 为粘滞性， ϵ_1 为普弹形变， ϵ_2 为高弹形变， ϵ_3 为塑性形变

$$\begin{aligned} \text{总形变 } \epsilon_{\text{总}} &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \\ &= \sigma/E_1 + \sigma(1 - e^{t/\tau}) E_2 + \sigma t_1 / \eta_3 \end{aligned}$$

式中： τ 为松弛时间， t_1 为外力作用时间。

在上述 3 种形变中，塑性形变为永久形变。普弹形变和高弹形变则在除去负荷后有可能完全恢复。

具有网结构的热固性树脂浇铸体一般不可能发生塑性形变。在外力作用下，热固性树脂浇铸体的形变仅由普弹形变和高弹形变二部分组成。

普弹形变的发生是由于在外力作用下，聚合物分子中化学键发生变形而造成，它们的数值很小，且在瞬间完成。高弹形变的发生则是聚合物分子链段发生位移而造成，他们的数值随分子结构不同而各异，且与外力作用的时间有关。高弹形变不仅当聚合物处于高弹态时可以发生，即便聚合物处于玻璃态，只要外力足够大时，也可发生高弹形变，或被称为强迫高弹形变。产生高弹形变或强迫高弹形变的难易程度，则与聚合物分子链的内旋转难易有关。也就是说，影响聚合物玻璃化温度的结构因素，同样适用于影响高弹形变值的大小。也就是说，具有类同结构的聚合物，提高其玻璃化温度，必然带来高弹形变值的减小。

在实际测定树脂浇铸体拉伸性能时，我们测得的模量

和形变值，是普弹模量和高弹模量、普弹形变和高弹形变二者的混合值。但拉伸强度、模量和形变之间的关系，总是存在如下的联系，即形变 $\epsilon = \text{拉伸强度 } \sigma / \text{拉伸模量 } E$ 式中：形变 ϵ 为普弹形变和高弹形变的混合值，

拉伸模量 E 为普弹模量和高弹模量的混合值

只要材料不发生塑性形变，对于绝大多数网状聚合物其拉伸断裂延伸率与形变 ϵ 相同，也就是说在材料试验机上显示的最大应力时的形变值即为材料的拉伸断裂延伸率。只有对于线型聚合物和极少数交联密度甚小的网状聚合物，在负载作用下，其应力 - 应变曲线上可出现屈服点和明显的塑性形变。此时在材料试验上显示的断裂延伸率和最大应力时的形变值就不是一个数值。

这就告诉我们，对于网状聚合物，在拉伸强度、拉伸模量和断裂延伸率之间，由于不存在塑性形变，应符合如下联系，即：最大应力时的形变 $\epsilon = \text{断裂延伸率} = \sigma/E$

也就是说，在拉伸强度为常数情况下，断裂延伸率较大的环氧乙烯基树脂浇铸体，其拉伸模量必然较低。但在许多厂商，包括一些国外厂商印发的环氧乙烯基酯树脂的说明书中，常常发现有这种情况出现，即某品牌树脂，既有高模量又有高延伸率。例如某品牌树脂的说明书上写的拉伸强度 σ 为 90 MPa，拉伸模量 E 为 3.6 GPa，延伸率 ϵ 为 7% ~ 8%。且不论对于不可避免带有某些缺陷的实际试样，其拉伸强度 $\sigma = 90$ MPa 的出现几率有多少，其 σ 、 E 和 ϵ 的关系，明显不符合 $\epsilon = \sigma/E$ 方程式的计算值。我们不明白这些数据是如何侧得的。提出这个问题的目的是提醒用户，对于说明书上的某些数据应有自己的鉴别能力。

3 结语

综上所述，环氧乙烯基酯树脂浇铸体的各项物理、力学性能之间存在着相互的依赖关系。即对于同类型树脂，耐热性高的往往形变能力差（即呈脆性），提高延伸率必然导致耐热性和模量下降。所谓耐高温、高模量、高延伸率树脂中的三个高性能是难以同时做到的。只有通过共混改性的途径，才有可能相对地接近实现这三个高性能同时在一个共混材料中具有。

参考文献：

- [1] D W 范克雷维伦. 聚合物的性质（中译本）[M]. 北京：科学出版社，1981.
- [2] L E Nielsen. Mechanical properties of polymers and composites, 1974.
- [3] 塑料（俄文），1980，(5)：21~22.

EPOXY VINYL ESTER RESIN (V) THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY VINYL ESTER RESIN

Zhou Run - pei

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The relation of molecular structure to physical-mechanical properties of epoxy vinyl ester resin and the correlation between different kinds of physical-mechanical properties, such as distortion temperature, tensile strength, tensile modulus and elongation at break, were discussed in this paper.

Key words: vinyl ester resin; physical properties; mechanical properties