

УДК 678.64:53

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ В СПИХНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ*И. И. Перепечко, Л. А. Квачева*

Эпоксидные смолы, ввиду их широкого применения, являются объектами многих исследований [1—8]. Тем не менее, имеется сравнительно небольшое число работ [5—8], посвященных изучению динамических механических свойств эпоксидных смол. В связи с этим мы предприняли попытку исследовать молекулярную подвижность и релаксационные процессы, ответственные за вязкоупругое поведение отверженных эпоксидных смол резонансным методом [9]. Целью работы было также выяснение влияния густоты пространственной сетки на вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Одновременно была предпринята попытка оценить степень спшивки из динамических механических измерений.

Экспериментальная часть

Динамический модуль Юнга E' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и скорость звука (в стержне) C измеряли на сконструированном нами приборе резонансного типа. Был использован метод вынужденных резонансных колебаний консольно-закрепленного образца, размерами $35 \times 5 \times 1$ мм. Амплитуды колебаний незакрепленной части образца измеряли с помощью электромагнитного датчика, сигнал которого усиливался усилителем У2-6, а затем для контроля за формой колебаний поступал на электронный осциллограф С1-16. Частоту колебаний измеряли электронно-счетным частотомером ЧЗ-12. Измерения были проведены на частотах 20—2000 Гц и в интервале температур -150 — 320° . Точность терmostатирования образца составляла $0,5^\circ$. Температуру измеряли термопарой с точностью $0,2^\circ$.

Таблица 1

Характеристика продуктов

Структурная Формула	Наимено- вание смолы	Содержание эпоксидных групп, вес. %	Молеку- лярный вес
	ЭД-5 ЭД-6 ЭД-Л Э-181	20,79 16,48 8,76 25,5	410 520 980 380

Для исследования были выбраны диановые эпоксидные смолы ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л, имеющие одинаковое химическое строение, но отличающиеся различным содержанием эпоксидных групп в неотверженном состоянии, и эпихлоргидриновая смола Э-181 с различным содержанием эпоксигрупп.

Все исследованные нами эпоксидные смолы отверждали метафенилендиамином. Полноту отверждения контролировали по изменению количества экстрагируемых соединений, а также по изменению температуры стеклования. В табл. 1 приведены основные исходные характеристики неотверженных смол.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения динамического модуля Юнга E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ в трех отверженных диановых смолах ЭД-5, ЭД-6 и ЭД-Л приведены на рис. 1.

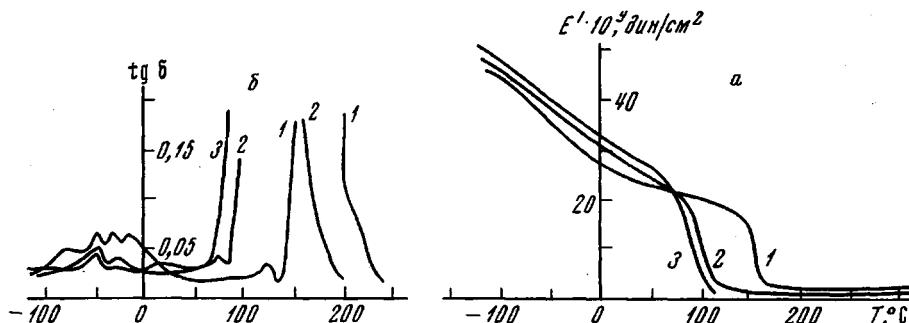


Рис. 1. Зависимость динамического модуля E' (а) и $\tan \delta$ (б) диановых эпоксидных смол от температуры: 1 — ЭД-5; 2 — ЭД-6; 3 — ЭД-Л

Из анализа полученных из эксперимента кривых видно, что имеется по крайней мере две области, где наиболее интенсивно проявляются релаксационные процессы. В первой, низкотемпературной области, которая охватывает интервал температур от -150 до 50° , наблюдается несколько релаксационных процессов. Для этой области характерно заметное падение динамического модуля E' с повышением температуры.

Вторая область 50 — 170° соответствует переходу из стеклообразного в высокоэластичное состояние. В этом интервале температур наблюдается резкое уменьшение величины E' с увеличением температуры. Механические потери в этой области столь велики, что вблизи температуры стеклования T_c $\tan \delta$ в наших экспериментах измерить не удалось.

В третьей области 170 — 320° , где полимеры находятся в высокоэластическом состоянии, меняется характер температурной зависимости E' . В этом интервале температур динамический модуль или не зависит от температуры, или слабо возрастает с повышением температуры.

Для изученных нами эпоксидных смол характерны мультиплетные температурные переходы, соответствующие различным релаксационным процессам. О существовании релаксационного процесса мы судили по максимумам на кривой $\tan \delta = f(T)$ и по изменению температурного коэффициента скорости звука.

Ранее [9] мы показали, что низкочастотная скорость звука линейно зависит от температуры и что изменение температурного коэффициента скорости звука всегда обусловлено изменением характера молекулярной подвижности. На рис. 2 приведена типичная зависимость скорости звука от температуры в одной из эпоксидных смол (ЭД-6).

Для определения энергии активации измерения проводили на двух частотах, отличающихся ~ 6 раз. Так как условием появления релаксационного максимума является $\omega t = 1$, то с повышением частоты температурные переходы смещались в сторону более высоких температур. Энергию

активации рассчитывали по формуле

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \exp \frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где T_1 — температура, соответствующая температурному переходу, измеренному на частоте ω_1 , T_2 — температура, соответствующая тому же переходу при измерении на частоте ω_2 , U — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная.

В табл. 2 приведены основные характеристики исследованных полимеров, температур переходов, наиболее интересных на наш взгляд, и значения энергии активации соответствующие этим переходам.

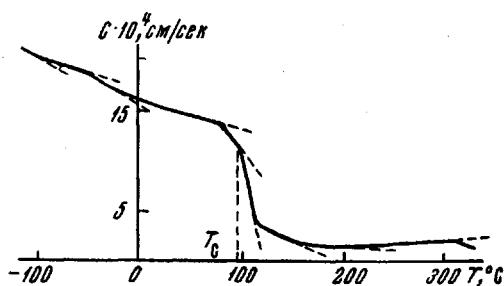
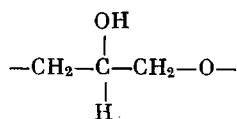


Рис. 2. Зависимость скорости звука в ЭД-6 от температуры

всех исследованных полимеров является β -переход ($\sim -50^\circ$). Этот переход наблюдается у отверженных эпоксидных смол, имеющих различное химическое строение независимо от молекулярной структуры основной цепи или спивающих агентов [6, 7]. Следовательно, за релаксационный процесс, соответствующий этому переходу, ответственна общая для всех эпоксидных смол часть молекулы. Возможно [6], что этот релаксационный процесс с энергией активации порядка 10 ккал/моль обусловлен подвижностью элемента цепи



Как видно из табл. 2, у всех исследованных нами полимеров имеется температурный переход при -80 — -90° . У смол на основе бисфенола-А

Таблица 2
Характеристики полимеров

Полимер	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	Концен- трация эпокси- групп, %	T_c , °C	β -переход		δ -переход		δ' -переход	
				T_β , °C	U , ккал/ моль	T_δ , °C	U , ккал/ моль	$T_{\delta'}$, °C	U , ккал/ моль
ЭД-5	1,25	20,79	149	-50	10	-92	12,3	-81	9
ЭД-6	1,17	16,48	95	-52	—	-82	12,7	—	—
ЭД-Л	1,21	8,76	66	-50	10	-80	12,8	—	—
Э-181	1,35	26,2	30	-50	9	—	—	-82	6

(ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л) энергия активации этого релаксационного процесса (δ -процесс) составляет 12—13 ккал/моль. Заметим, что у поликарбоната на основе бисфенола-А мы также наблюдали релаксационный процесс при -98° с энергией активации $U = 12$ ккал/моль.

Следует заметить, что у ЭД-5 релаксационному процессу с такой энергией активации соответствует температурный переход при -92° (δ -переход). Естественно предположить, что δ -процесс обусловлен «размораживанием» подвижности фенильных групп бисфенола-А в основной цепи полимера.

В отверженной эпохлоргидриновой смоле Э-181 мы наблюдали температурный переход при -82° , соответствующий релаксационному процессу с энергией активации 6 ккал/моль (δ' -переход). Известно, что релаксационные процессы в этом интервале температур с такими же примерно значениями энергии активации обычно [10] связывают с вращением аро-

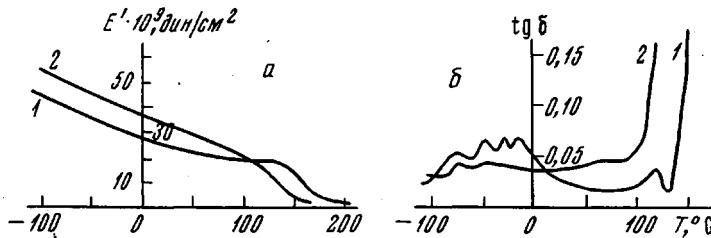


Рис. 3. Зависимость E' (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) от температуры для ЭД-5 при различном введении отвердителя:

1 — отвердитель введен в виде расплава; 2 — в виде раствора в ацетоне

матических ядер в боковых привесках. В связи с этим, можно предположить, что δ' -переход обусловлен подвижностью фенильных групп мета-фенилендиамина, соединяющего соседние цепи эпоксидного полимера. Из диановых смол такого рода температурный переход наблюдается лишь у ЭД-5 ($U = 9$ ккал/моль), имеющей наибольшее содержание эпоксидных групп. Возможно, что в остальных диановых смолах δ и δ' -переходы сливаются, или же сравнительно малая концентрация эпоксигрупп (и следовательно меньшее содержание отвердителя) не позволяет наблюдать δ' -переход.

Наиболее интересным и на первый взгляд удивительным результатом, полученным нами в этой работе, является необычная «аномальная» зависимость динамического модуля от густоты пространственной сетки в эпоксидных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии. Из рис. 1, а видно, что в стеклообразном состоянии наибольший динамический модуль E' имеет смола ЭД-Л, у которой степень спшивки была наименьшей (самая низкая концентрация эпоксигрупп в неотверженном состоянии и самая низкая из исследованных диановых смол температура стеклования в отверженном состоянии). Наименьшую величину E' в стеклообразном состоянии имеет смола ЭД-5, у которой наибольшая (из диановых смол) густота пространственной сетки (самая большая концентрация эпоксигрупп в неотверженном состоянии и самая высокая температура стеклования (T_c) в отверженном состоянии).

Выше температуры стеклования в высокоэластическом состоянии наблюдается обычная зависимость E' от степени спшивки [11]: E' возрастает с увеличением числа спивок. Температура стеклования является своеобразной «точкой инверсии», в которой меняется характер зависимости модуля упругости от степени спшивки.

Для проверки аномальной зависимости динамического модуля упругости E' от густоты пространственной сетки был поставлен дополнительный эксперимент. Были исследованы образцы смолы ЭД-5, в которую вводили отвердитель (метафенилендиамин) как в виде расплава, так и в виде раствора в ацетоне. Известно, что в последнем случае получается более редкая пространственная сетка. Действительно, T_c в этом случае оказалась

равной 139° , в то время как в образцах, полученных при введении мета-фенилендиамина в виде расплава $T_c = 149^\circ$. Результаты измерения E' и $\tan \delta$ в двух типах образцов ЭД-5 показаны на рис. 3. Ниже T_c динамический модуль упругости у образцов с большей густотой сетки (отвердитель вводили в виде расплава) меньше, чем у образцов с более редкой сеткой (отвердитель вводили в виде раствора в ацетоне). Выше T_c наблюдается обычная зависимость E' от степени спшивки, предсказываемая кинетической теорией высокомодульности [11].

Такую же аномальную зависимость E' от степени спшивки ниже T_c мы наблюдали на двух смолах Э-181 (рис. 4), имевших разное содержание эпоксидгрупп в неотверженном состоянии (26,2 и 25,5 %) и соответственно разные T_c (30 и 26°).

По-видимому, возрастание динамического модуля E' в стеклообразном состоянии с уменьшением степени спшивки объясняется тем, что в стеклообразном состоянии поперечные спшивки препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры, уменьшая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. В результате этого, в стеклообразном состоянии E' может уменьшаться с ростом степени спшивки. В высокомодульном состоянии, где кинетические элементы соседних цепей имеют большую подвижность, поперечные спшивки препятствуют удалению сосед-

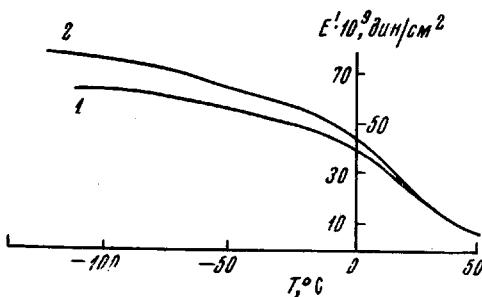


Рис. 4. Температурная зависимость E' для смолы Э-181 с различным содержанием эпоксидгрупп: 1 — 26,2; 2 — 25,5 %

них цепей друг от друга при возрастании температуры, повышая эффективность межмолекулярного взаимодействия. Это и приводит к возрастанию модуля упругости с ростом степени спшивки.

Подтверждением такого объяснения «аномальной» зависимости динамического модуля от степени спшивки ниже T_c являются результаты измерения механических потерь $\tan \delta$ в зависимости от температуры. Как видно на рис. 1, б, наибольшее рассеяние энергии звуковых колебаний в стеклообразном состоянии наблюдается у смолы ЭД-5, имеющей наибольшую степень спшивки. Самые малые потери в стеклообразном состоянии имеет ЭД-Л, которая характеризуется наименьшей густотой пространственной сетки. Аналогичная картина имеет место для образцов смолы ЭД-5, в которую отвердитель вводили в виде расплава или в виде раствора в ацетоне (рис. 3). Таким образом, в стеклообразном состоянии у эпоксидных полимеров, имеющих одинаковое химическое строение (ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л), механические потери возрастают с увеличением густоты пространственной сетки, образованной химическими спшивками. С другой стороны, хорошо известно, что механические потери $\tan \delta$ возрастают с увеличением молекулярной подвижности. Следовательно, результаты изучения зависимостей $\tan \delta = f(T)$ показывают, что в стеклообразном состоянии полимеры с большей степенью спшивки имеют большую молекулярную подвижность. Между тем известно, что усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к снижению интенсивности молекулярного движения, и в связи с этим к уменьшению $\tan \delta$. Следовательно, и изучение температурной зависимости механических потерь приводит к выводу, что ниже T_c в отверженных эпоксидных смолах эффективность межмолекулярного взаимодействия возрастает с уменьшением степени спшивки.

Оказалось возможным из наших измерений рассчитать степень спшивки в смолах ЭД-5 и ЭД-6. Известно [12], что для спицких полимеров динами-

ческое состояние поперечные спшивки препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры, уменьшая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. В результате этого, в стеклообразном состоянии E' может уменьшаться с ростом степени спшивки. В высокомодульном состоянии, где кинетические элементы соседних цепей имеют большую подвижность, поперечные спшивки препятствуют удалению сосед-

ческий модуль E' можно представить в виде

$$E' = E_\infty + \sum_{i=1}^{n=\infty} E_{0i} \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2},$$

где E_∞ — равновесный модуль, E_{0i} и τ_i — модуль и время релаксации i -го элемента в обобщенной модели Максвелла — Вихерта соответственно. В том случае, когда все τ_i , вносящие существенный вклад в спектр времени релаксации, удовлетворяют условию $\omega \tau_i \ll 1$, $E' \approx E_\infty$, оно может быть реализовано или при очень низких частотах при заданной температуре, или при высоких температурах на заданной частоте. В нашем случае сравнительно низким частотам ($20\text{--}25 \text{ Гц}$) соответствовали высокие температуры ($200\text{--}300^\circ$). Так как время релаксации обычно следует уравнению $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$, то высоким температурам соответствуют весьма малые времена релаксации. Таким образом, в области четко выраженного высокоэластического состояния динамический модуль E' практически совпадает с равновесным модулем E_∞ . Экспериментальным критерием применимости соотношения $E' \approx E_\infty$ является возрастание измеренных значений E' с увеличением температуры, или по крайней мере, независимость E' от температуры. Из рис. 1 видно, что такую область мы наблюдали лишь для смол ЭД-5 и ЭД-6 в интервале температур $180\text{--}320^\circ$.

Известно [11], что $E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c}$, где ρ — плотность, R — универсальная

газовая постоянная, M_c — молекулярный вес элемента цепи между двумя сшивками. Отсюда

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty}$$

Для расчета величины M_c необходимо было знать плотность образцов при высоких температурах. Однако в действительности для расчета M_c необязательно знать ρ . Нетрудно заметить, что $E_\infty / \rho = C^2$ представляет собой квадрат низкочастотной скорости звука в стержне, которая непосредственно находится из эксперимента. В этом случае $M_c = \frac{3RT}{C_\infty^2}$. Для

расчета мы выбрали значения E' и C_∞^2 , измеренные в смолах ЭД-5 и ЭД-6 при 200° . Результаты приведены ниже.

Полимер	ЭД-5	ЭД-6
$E' \cdot 10^{-10}, \text{ дин}/\text{см}^2 (20^\circ)$	2,85	3,08
$E' \cdot 10^{-8} \text{ дин}/\text{см}^2 (200^\circ)$	4,9	3,03
$C \cdot 10^{-4}, \text{ см}/\text{сек} (200^\circ)$	1,97	1,61
M_c экспериментальный для отверженных смол	300	460
M неотверженной смолы	410	520

Интересно, что средние значения M_c (310 и 460), рассчитанные из нескольких величин C_∞ , измеренных в интервале $200\text{--}300^\circ$, практически совпадают со значениями M_c , приведенными выше. Иногда степень сшивки характеризуют числом сплитых звеньев q , приходящихся на исходную молекулу $q = M / M_c$. Для смолы ЭД-5 $q_{\text{ЭД-5}} = \frac{410}{300} = 1,37$, для ЭД-6

$q_{\text{ЭД-6}} = \frac{520}{460} = 1,13$. Так как в неотверженном состоянии смола ЭД-6

имеет большую вязкость, чем ЭД-5, а отверждение и последующая термообработка обеих смол проходили при одной и той же температуре, то не удивительно, что $q_{\text{ЭД-6}} < q_{\text{ЭД-5}}$.

Авторы выражают благодарность Л. И. Трепелковой, предоставившей нам образцы эпоксидных смол для исследований.

Выводы

1. Изучены релаксационные процессы, обусловленные молекулярной подвижностью в четырех эпоксидных смолах. Рассчитаны основные параметры этих процессов.

2. Показано, что с увеличением густоты пространственной сетки в исследованных полимерах молекулярная подвижность в стеклообразном состоянии возрастает, а динамический модуль упругости падает. В высокогибкостном состоянии увеличение числа химических спивок приводит к уменьшению интенсивности молекулярного движения и возрастанию модуля упругости.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
10 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Пакен, Эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
2. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., 1, 109, 1959.
3. Б. И. Тараторин, Механика полимеров, 1967, 348.
4. В. Г. Хозин, Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, Пласт. массы, 1968, № 10, 24.
5. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина, Укр. физ. ж., 12, 251, 1967.
6. F. R. Dammont, T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.
7. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 4, A-2, 943, 1966.
8. G. Allen, C. Booth, G. Price, Polymer, 8, 414, 1968.
9. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова. Пласт. массы, 1967, № 7, 56.
10. V. Frosini, P. Magagnoli, E. Butta, Kolloid-Z., 213, 115, 1966.
11. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд-во АН СССР, 1959.
12. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.

THE MOLECULAR MOBILITY OF CROSSLINKED EPOXY POLYMERS DURING RELAXATION PROCESSES

I. I. Perepechko, L. A. Kvacheva

Summary

Molecular mobility which gives rise to relaxation processes in cured epoxy resins was studied by the dynamic mechanical method at frequencies 20–2000 c.p.s. at temperatures between 150–320°C. In the low temperature range the temperature transitions responsible for the mobility of phenyl groups in the main chain of dian resins and in the molecule of the curing agent were studied. It was shown that in the glassy condition the molecular mobility increases if the density of the three dimensional network increases and the dynamic elastic modulus decreases simultaneously. In the rubbery condition the increase in the number of crosslinkages leads to a decrease in the intensity of molecular mobility and an increase in the elastic modulus. The anomalous behaviour of the dependence of the dynamic modulus on the number of crosslinkages below the glass transition temperature is explained by the increasing effectiveness of intramolecular interaction between neighbouring chains in the glassy condition. The molecular weight value of the chain between two crosslinkages was calculated from experimental data for two dian epoxy resins (ED-5 and ED-6).