

УДК 541.64:539.2

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНИМОСТЬ КОНЦЕПЦИИ
СОСТОЯНИЯ *изо*-СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ СТЕКЛОВАНИИ
К СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕРНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ
ТОЙ ЖЕ ПРИРОДЫ**

Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, В. Ф. Бабич

Методом деформирования по гармоническому закону исследованы температурные и частотные зависимости комплексного модуля сдвига и угла сдвига фаз между напряжением и деформацией наполненных эпоксидных композиций на основе ЭД-5 и полиэтиленполиамина. Наполнителем служил порошок того же эпоксидного полимера, что позволило при идентичном химическом составе образцов варьировать их физическую структуру. Результаты эксперимента обработаны методом Вильямса — Ланделла — Ферри с применением концепции свободного объема. Установлено, что доля свободного объема полимера при температуре стеклования не является константой и зависит от физической структуры полимера. Показано, что для жестких сетчатых полимеров теория свободного объема применительно к процессам стеклования сохраняет свое значение только с качественной стороны и несостоительна в количественном отношении.

Хорошо известно, что температурная зависимость вязкоупругих свойств полимеров описывается уравнением Вильямса — Ланделла — Ферри (ВЛФ) [1], в которое в качестве постоянной величины входит доля свободного объема f_c при температуре стеклования T_c . Принято [2], что температура T_c отвечает состоянию *изо*-свободного объема, т. е. для всех полимерных систем величина f_c является универсальной постоянной. В работе [3] на основе исследования изотермического сжатия ненаполненных и наполненных полимеров было выдвинуто предположение о том, что f_c может быть функцией плотности упаковки полимера и зависит от типа рассматриваемых молекулярных движений. Позже в работе [4] показана зависимость f_c для большего числа линейных полимеров от молекулярных параметров цепи (гибкости и коэффициентов упаковки). В ряде других работ также были высказаны сомнения в справедливости концепции *изо*-свободного объема.

С точки зрения проверки обоснованности этой концепции существенным было бы исследовать постоянство величины f_c для полимера одной и той же химической природы в зависимости от параметров его физической структуры. До сих пор в литературе не было проведено таких исследований.

Цель данной работы — исследование вязкоупругих свойств и доли свободного объема полимерных систем одного химического состава, но различной физической структуры. Это было достигнуто путем испытания наполненных полимеров, в которых наполнителем служил тот же самый полимер. Такой подход к регулированию свойств основан на изменении физических свойств граничных слоев полимера при введении обычных минеральных наполнителей [5], однако в отличие от этого случая здесь исключается эффект внутренних напряжений в полимерной матрице, ко-

торые могут возникнуть, как это было показано Крауссом и Грувером [6], вследствие существенной разницы коэффициента теплового расширения наполнителя и связующего. Кроме того, в данном случае температурная зависимость вязкоупругих свойств полимерного связующего и полимерного наполнителя максимально близки, что существенно облегчает анализ экспериментальных результатов. Идея такого подхода заключается в том, что с помощью вариации концентрации полимерного наполнителя можно в определенных пределах [7] изменять вязкоупругие свойства связующего, не изменяя химической природы полимера, определить величину доли свободного объема образцов и сопоставить ее с условиями получения и свойствами материала.

Объектом исследования служил эпоксидный олигомер марки ЭД-5, отверженный 10 вес.ч. полиэтиленполиамина на 100 вес.ч. олигомера. Режим отверждения был следующим: 24 часа при 20 и 8 час. при 150°. Отверженный эпоксидный полимер механически измельчался до размера частиц 3–10 мкм. Такой порошкообразный наполнитель вводили в образцах связующее на специальной вакуумной мешалке. Содержание наполнителя в образцах составляло 5, 10, 25 и 40 вес.ч. Таким же образом были изготовлены образцы, содержащие 5% эпоксидного наполнителя, приготовленного измельчением отверженного образца. Последние образцы вновь измельчили, и они служили наполнителем для следующего образца. Таким образом, в систему последовательно вводили либо различные количества отверженного полимера, либо одинаковые количества наполнителя, но полученного измельчением эстакетного наполненных образцов. Динамические механические исследования проводили на частотном релаксометре [8] в диапазоне частот ω от 0,004 до 0,4 гц и температур 80–140°, т. е. в области перехода эпоксидного полимера из стеклообразного в высокозластическое состояние.

Непосредственно из эксперимента определяли температурные и частотные зависимости комплексного модуля сдвига G^* и угла сдвига фаз δ между напряжением и деформацией. Далее, используя метод и уравнение ВЛФ

$$\lg a_T = - \frac{C_1^0(T-T_0)}{C_2^0 + T - T_0}, \quad (1)$$

производили построение обобщенных кривых частотной зависимости $\lg G' = f(\lg \omega a_T)$ и определяли температурную зависимость фактора сдвига a_T . Из обобщенных кривых $\lg G' = f(\lg \omega a_T)$ методом Ниномия — Ферри [9] вычисляли спектры времен релаксации. Температурные зависимости $\lg a_T = f(T)$ использовали при нахождении коэффициентов C_1^0 и C_2^0 уравнения (1) графическим методом из графика зависимости

$$\frac{T-T_0}{\lg a_T} = f(T-T_0) \quad (1)$$

Далее определяли значения этих коэффициентов при температуре стеклования по формулам из работы [1]

$$C_1^c = \frac{C_1^0 C_2^0}{C_2^0 + T_c - T_0} \quad (2)$$

$$C_2^c = C_2^0 + T_c - T_0 \quad (3)$$

Долю свободного объема при T_c рассчитывали из соотношения

$$f_c = \frac{1}{2,3 C_1^c} \quad (4)$$

Температурную зависимость свободного объема f определяли из температурных зависимостей a_T с использованием формулы

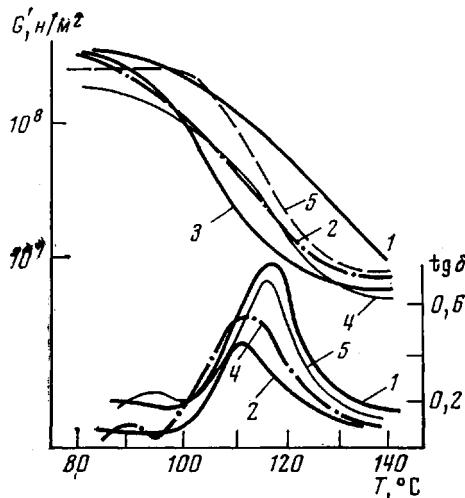
$$\ln a_T = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_c} \right), \quad \text{при } B=1 \quad (5)$$

На рис. 1 приведены температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для ЭД-5 с различным содержанием наполнителя из того же отверженного порошкообразного эпоксидного полимера. Как видно из приведенных кривых, наполнитель оказывает заметное влияние на температурную зависимость вязкоупругих свойств. При небольших концен-

трациях наполнителя температурные зависимости вязкоупругих функций существенно сдвинуты в сторону более низких температур и скорость изменения модуля при изменении температуры выше, чем у чистого связующего. Повышение концентрации наполнителя сдвигает кривые в сторону высоких температур, т. е. приближает за счет возрастания доли эпоксидного наполнителя в композиции. Таким образом, несмотря на химическую идентичность связующего и наполнителя, их свойства, по-видимому, различны. Для других объектов аналогичные эффекты ранее [10] были об

Рис. 1. Температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига и $\operatorname{tg} \delta$ механических потерь для эпоксида ЭД-5, наполненного порошкообразным отверждением ранее эпоксидным наполнителем той же природы (ЭД-5+ЭД-5'):

ЭД-5 — без наполнителя (1);
 $\varphi=0,05$ (2); 0,1 (3); 0,25 (4);
 $0,4$ (5)



яснены влиянием поверхности наполнителя на изменение молекулярной подвижности связующего в ходе отверждения и на структуру полимера в поверхностном слое. Рассчитанные из вязкоупругих свойств исследованных композиций значения доли свободного объема при температуре стек-

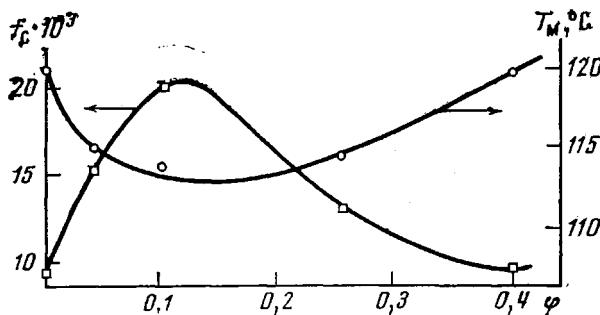


Рис. 2. Концентрационные зависимости f_c и температуры максимума механических потерь T_m для ЭД-5+ЭД-5'

лования T_c были использованы для проверки универсальности этой величины в соответствии с представлениями о стекловании как состоянии с изо-свободным объемом.

На рис. 2 приведена зависимость f_c исследованных композиций от концентрации наполнителя φ . На этом же рисунке приведены значения температур стеклования T_c , за которые были взяты температуры максимальных механических потерь. Как видно, f_c не постоянна для исследованных композиций и существенно отличается от универсального значения $f_c=0,025$. В то же время имеется вполне заметная корреляция

между f_c и T_m , представленная на рис. 3. Приведенные данные любопытно сопоставить с температурной зависимостью доли свободного объема этих же образцов (рис. 4). В исследованном интервале температур при концентрации наполнителя до 25%, когда в материале преобладает связующее с измененными свойствами, доля свободного объема значительно выше, чем в образцах, где наполнителя больше. Кроме того, температурный коэффициент изменения доли свободного объема для относительно невысоко наполненных образцов заметно выше. Данные рис. 2 подтверждают представление о том, что поверхность наполнителя оказывает влияние на

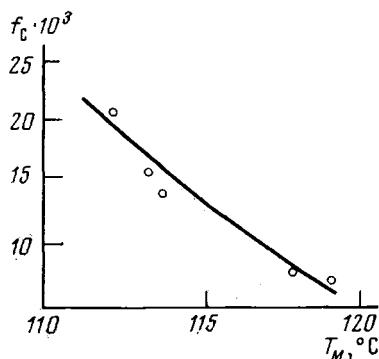


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между f_c и T_m для ЭД-5+ЭД-5'

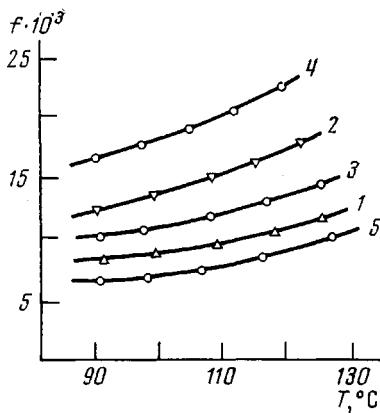


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости доли свободного объема в области стеклования для ЭД-5+ЭД-5':
ЭД-5 — без наполнителя (1); $\phi=0,05$ (2); 0,1 (3); 0,25 (4); 0,4 (5)

процесс образования структуры и концентрацию узлов полимерной сетки связующего [11], вследствие чего свойства связующего на границе с поверхностью наполнителя изменяются. Таким образом, в материале из химически идентичных компонентов наблюдается в зависимости от способа получения непостоянство как доли свободного объема f_c , так и коэффициента его термического расширения. Эти данные не могут быть согласованы с концепцией состояния изо-свободного объема.

Рассмотрим теперь результаты исследования вязкоупругих свойств для систем, полученных последовательным применением в качестве наполнителя порошков из уже наполненных композиций. Смысл такого эстафетного наполнения заключается в том, чтобы получить наполненные образцы, в которых свойства наполнителя идентичны свойствам прослоек связующего. Таким образом, свойства последнего образца должны быть максимально близки к свойствам прослоек связующего, отверженного в присутствии наполнителя. Исследовав такой образец, можно получить более четкую информацию о влиянии поверхности наполнителя на свойства граничного слоя полимера.

На рис. 5 приведены температурные зависимости G' и $\tan \delta$ образцов, изготовленных вышеописанным эстафетным способом. Кривая 1 описывает свойства ЭД-5, отверженного в отсутствие наполнителя. Кривая 2 характеризует образцы, наполненные 5% порошком, приготовленного из образца 1. Кривая 3 — образцы, наполненные порошком, приготовленным из образца 2 и т. д.

Как видно из приведенных данных, по мере приближения свойств наполнителя к свойствам отверженного в присутствии наполнителя связующего кривые смещаются в область низких температур, и свойства ма-

териала приближаются к некоторому пределу. Такой же эффект наблюдается на кривых температурной зависимости доли свободного объема и доли свободного объема при T_c , приведенной ниже и на рис. 6.

| Наполнение, № | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------|---|----|----|----|----|
| $f \cdot 10^3$ | 8 | 15 | 19 | 20 | 20 |

Для выяснения изменений в характере молекулярной подвижности были изучены спектры времен релаксации эстафетно наполненных систем. Из результатов, приведенных на рис. 7, видно, что происходит заметное

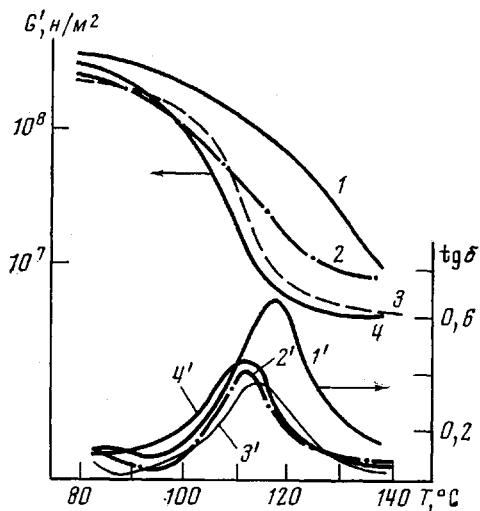


Рис. 5

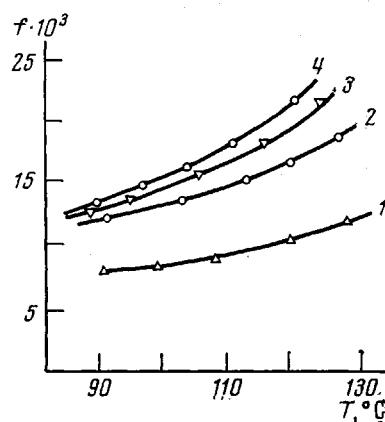


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости действительной части комплексного модуля сдвига (1—4) и $\operatorname{tg} \delta$ (1'—4') механических потерь для эстафетно наполненных образцов: ЭД-5 — без наполнителя (1); наполнение 1—3 с $\varphi=0,05$ (2—4)

Рис. 6. Температурные зависимости доли свободного объема f для эстафетно наполненных образцов ЭД-5+ЭД-5':

ЭД-5 — без наполнителя (1); наполнение 1 (2), 2 (3) и 3 (4) с $\varphi=0,05$

смещение спектра времен релаксации τ по сравнению с исходным образцом, особенно заметное в области больших времен, и расширение спектра с изменением наклона кривой в области малых времен. Смещение в область больших времен свидетельствует о том, что подвижность длинных сегментов существенно уменьшается, а расширение спектра в области малых времен может быть истолковано как появление коротких обрывков сегментов вследствие дефектности полимерной сетки, образующейся в присутствии поверхности [11].

Приведенные результаты свидетельствуют об изменении спектрального состава релаксаторов в граничном слое полимера, образовавшегося в присутствии эпоксидного полимерного наполнителя. Представлялось интересным выяснить, существуют ли различия в свойствах граничных слоев этого же связующего, но отверженного в присутствии кварцевого наполнителя. С этой целью были сопоставлены вязкоупругие свойства и доля свободных объемов наполненных образцов следующего состава (рис. 8). Образец 2 содержит 14% эпоксидного наполнителя. Образец 3 содержит 25% наполнителя, полученного путем измельчения наполненного 44% кварцевого наполнителя образца. Таким образом, этот смешанный наполнитель содержал 44% кварца и 56% полимера, отверженного в присутствии поверхности кварцевого наполнителя и 14% эпоксидного наполнителя, обладающего свойствами прослоек полимера, образованного

в присутствии наполнителя. Сопоставление спектральных кривых этих образцов на рис. 8 показывает, что спектр образца 3 отличается существенно как от образца 1, так и от образца 2. При этом для образца 3 — $f_c = -0,028$; 2 — $f_c = 0,008$; 1 — $f_c = 0,026$; для чистого эпоксидного полимера — $f_c = 0,008$.

Проведенное сопоставление свойств показывает, что описанные образцы отличаются как спектральным составом релаксаторов, так и величиной f_c . Это значит, что чисто физические факторы, влияющие на формирование полимерной сетки в граничном слое и на его структуру, приводят

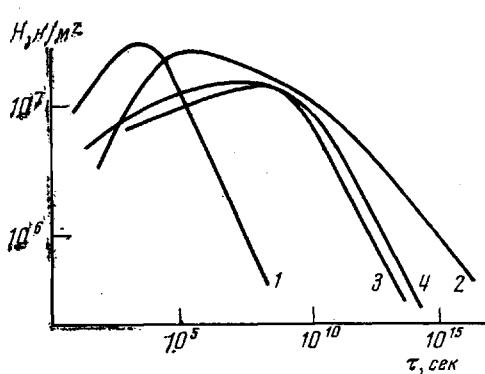


Рис. 7

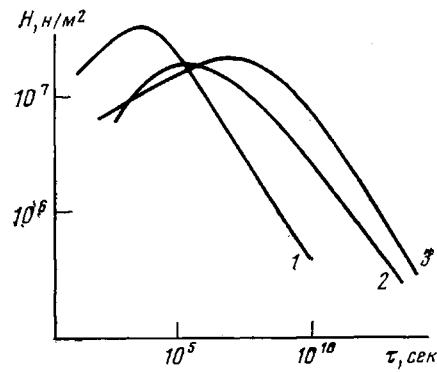


Рис. 8

Рис. 7. Спектры времен релаксации для эстафетно наполненных образцов ЭД-5+ЭД-5': ЭД-5 — без наполнителя (1); наполнение 1—3 с $\phi=0,05$ (2—4)

Рис. 8. Спектры времен релаксации τ для образцов эпоксидного олигомера ЭД-5 (пояснения в тексте)

к таким изменениям молекулярной подвижности и доли свободного объема, которые не укладываются в рамки концепции процесса стеклования как состояния изо-свободного объема даже для системы, состоящей из химически идентичных структурных элементов, но гетерогенной по своей физической структуре. Причина этого заключается, по нашему мнению, в том, что теория свободного объема не учитывает того, что процесс стеклования связан не только с появлением свободного объема, но зависит и от гибкости полимерной молекулы, и от характера межмолекулярного взаимодействия. Приведенные здесь результаты позволяют сделать заключение о том, что теория свободного объема в применении к процессам стеклования может сохранять свое значение только с качественной, но не с количественной точки зрения.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
21 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
- T. Fox, P. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
- Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 8, 592, 1966.
- Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko, J. Macromolec. Sci., B7, 431, 1973.
- Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
- G. Krauss, J. Gruver, J. Polymer Sci., 8, A-2, 571, 1970.
- Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, В. Ф. Бабич, Докл. АН СССР, 220, 1368, 1975.
- Ю. С. Липатов, В. Ф. Розовицкий, В. Ф. Бабич, Сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 106.
- K. Ninomiya, J. Ferry, J. Colloid Sci., 14, 36, 1959.
- Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 2737, 1968.
- Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.