

## О ТЕМПЕРАТУРЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Филлонов Е. М.

При описании температурной зависимости молекулярно-кинетических процессов, происходящих в области стеклования, оказывается удобным введение некоторой характерной температуры  $T_0$  [1–2]. В частности, соответствие экспериментальных результатов с расчетными наблюдается, если для описания вязкости использовать формулу Фогеля – Фалчера – Таммана

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (1)$$

или эмпирическое уравнение Дулиттла, основанное на концепции свободного объема

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{f}\right), \quad (2)$$

где  $f$  – относительный свободный объем,  $C$  – постоянная.

Формулы (1) и (2) оказываются эквивалентными, если принять

$$B = \frac{1}{\Delta\alpha}, \text{ а}$$

$$T_0 = T_c - \frac{f_c}{\Delta\alpha}, \quad (3)$$

где  $\Delta\alpha$  – коэффициент термического расширения свободного объема,  $f_c$  – доля свободного объема при температуре стеклования  $T_c$ .

Если принять «универсальные» значения  $f_c=0,025$  и  $\Delta\alpha=4,8 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup> [3], то величина  $T_0$ , вычисляемая по формуле (3), меньше  $T_c$  на  $\sim 50^\circ$ .

В одном из вариантов теории свободного объема [4] последний определяется по отношению к температуре  $T_0$ , входящей в уравнение (1)

$$V_f = \Delta\alpha(T - T_0), \quad (4)$$

т. е.  $V_f=0$  при  $T=T_0$ . В этом случае температуре  $T_0$  придается определенный термодинамический смысл: при ней избыточная конфигурационная энтропия обращается в нуль [4].

Гиббс и Ди Марцио первыми показали, что ниже экспериментально определяемой  $T_c$  существует некоторая температура  $T_2$ , при которой конфигурационная энтропия становится равной нулю и которая связана с истинным равновесным переходом [1–4]. Очевидно, что  $T_2$  эквивалентна  $T_0$ . Подробный анализ этого вопроса можно найти в литературе [1–4]. Здесь лишь отметим, что наряду с общепринятым кинетическим подходом при рассмотрении стеклования высказываются доводы в пользу термодинамического описания этого процесса [4, 5].

Очевидно, что наряду с теоретическим анализом природы стеклования представляется интересным экспериментальное обнаружение  $T_0$ . Теоретическая неоднозначность в этом вопросе является, по-видимому, причиной редких попыток найти эту температуру. Среди них можно указать на работу [6], в которой найдено, что для ПММА существует релаксационная область, связанная с  $T_0$ . Известны также попытки связать с  $T_0$  низкотемпературный переход, характерный для многих полимеров. Критерием такой связи является величина отношения температуры стеклования к температуре вторичного перехода.

При исследовании деформационной долговечности ряда эпоксидных связующих и температурной зависимости предела вынужденной эластич-

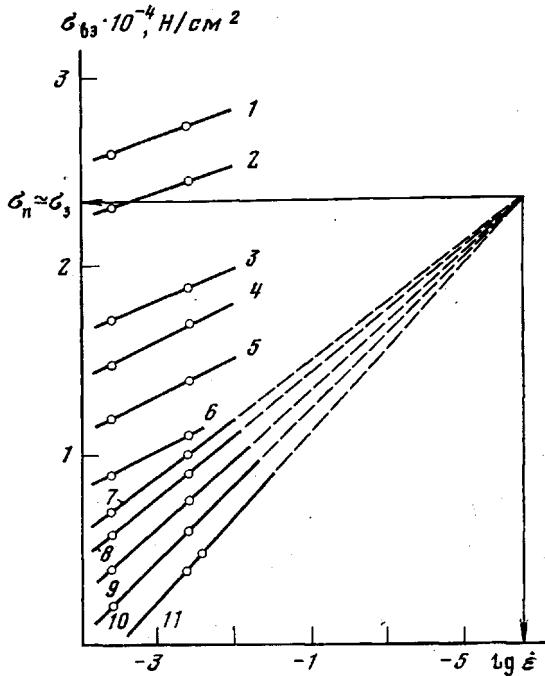


Рис. 1. Температурно-скоростная зависимость предела вынужденной эластичности отверженной эпоксидной смолы. Температура  $-80$  (1),  $-70$  (2),  $-20$  (3),  $0$  (4),  $25$  (5),  $50$  (6),  $60$  (7),  $65$  (8),  $70$  (9),  $75$  (10) и  $80^\circ$  (11)

ности обнаруживается ряд характерных температур, физический смысл одной из которых, на наш взгляд, рассмотрен недостаточно. Суть заключается в следующем.

По аналогии с вязким течением зависимость скорости вынужденно-эластической деформации от температуры и напряжения определяется выражением [7]

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q_0 - \alpha \tau_{\max}}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $Q_0$  — эффективная энергия (энталпия) активации процесса;  $\alpha$  — эффективный активационный объем;  $\tau_{\max}$  — максимальное касательное напряжение;  $\varepsilon_0$  — величина, связанная с частотой колебания кинетических единиц и с изменением энтропии активации;  $R$  — газовая постоянная.

Данное уравнение основано на представлениях Эйринга и Френкеля, развитых в их хорошо известных теориях. В соответствии с формулой (5) прямые  $lg \dot{\varepsilon} - \sigma$  при испытаниях в режиме  $\sigma = \text{const}$  (при  $\sigma$ , близких к пределу вынужденной эластичности  $\sigma_{b3}$ ) должны образовать веер прямых, как и зависимости  $\sigma_{b3} - lg \dot{\varepsilon}$  при испытаниях в режиме  $\dot{\varepsilon} = \text{const}$  при различных температурах.

На рис. 1 приведены зависимости  $\sigma_{b3} - lg \dot{\varepsilon}$  в широком интервале температур. Данные показывают, что веер, образованный прямыми  $\sigma_{b3} - lg \dot{\varepsilon}$ , сохраняется лишь в узком диапазоне температур, прилегающем к  $T_c$ , определенной дилатометрическим способом. Снятие скоростных зависимостей  $\sigma_{b3}$  с узким шагом температуры и параллельное определение температурной зависимости  $\sigma_{b3}$  при выбранной величине  $\dot{\varepsilon}$  показывает, что температура, при которой прямая  $\sigma_{b3} - lg \dot{\varepsilon}$  выпадает из веера (рис. 1), и температура, при которой наблюдается излом зависимости  $\sigma_{b3} - T$  (рис. 2) в высокотемпературной области, с достаточной степенью точности совпадают.  $T_1$  на рис. 2 является температурой стеклования,

$T_3$  — температурой  $\beta$ -перехода,  $T_4$  — температурой хрупкости. Смысл этих температур в основном ясен. В меньшей степени обсужден физический смысл температуры  $T_2$ , хотя наличие участка зависимости  $\sigma_{\text{вн}} - T$  с большим углом наклона показано во многих работах, начиная с известных работ Лазуркина. Однако связь  $T_2$  с другими характерными температурами, как и с особенностями структуры полимеров, по-видимому, не найдена. Нет, очевидно, единого мнения о физическом смысле величины  $T_2$ , разделяющей область стеклообразного состояния на подсостояния [8]:

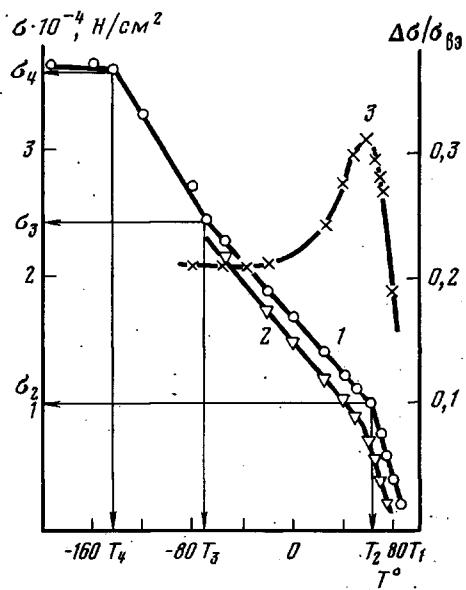


Рис. 2. Температурная зависимость предела вынужденной эластичности (1, 2) и параметра  $\Delta\sigma/\sigma_0$  (3) при скорости деформирования  $5,5 \cdot 10^{-3}$  (1, 3) и  $5,5 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> (2)

вление других данных показывает аналогичную картину [8, 9]. Таким образом,  $T_c$  и  $T^*$  различаются примерно на  $30^\circ$ .

Отметим, что физическая интерпретация данных, подобных приведенным на рис. 1, дана в работе [10]. Было показано [10], что изменение характера температурно-временной зависимости прочности ПЭ происходит в области температуры, при которой изменяется молекулярная подвижность. Можно полагать, что и в данном случае причиной появления  $T^*$ , указанной, однако, в общем виде, также является изменение характера молекулярной подвижности. Весьма существенно, что свойство (вынужденная эластичность), на температурной зависимости которого проявляется  $T^*$ , связано с сегментальной подвижностью. Молекулярно-кинетическая модель Эйринга — Френкеля, на основе которой получено выражение (5), учитывает один вид молекулярной подвижности. Поэтому можно полагать, что изменение вида уравнения, описывающего температурно-скоростную зависимость при  $T < T^*$ , связано с изменением характера молекулярной подвижности, проявление которой обусловливает макроскопическую деформацию: при  $T < T^*$  кооперативное (крупномасштабное) движение выключается. Характер кинетической единицы (отрезок цепи, узел сетки), принимающей участие в таком движении, здесь не уточняется.

Отметим, что энергия активации деформирования, определенная из зависимостей  $\lg \dot{\epsilon} - 1/T$  и экстраполированная до значения при  $\sigma = 0$  в области  $T^* - T_c$ , в  $\sim 2$  раза выше, чем в области  $T_3 - T_2$ . Различие в энер-

в ряде случаев наличие двух характерных температур в области стеклования связывается с наличием областей структуры полимера с разной степенью упорядоченности. Такое объяснение требует детальных сведений о структуре аморфного полимера.

Учитывая вышеизложенное, представляется сначала целесообразным сравнение величин  $T_2$  из рис. 1 и 2 и температуры стеклования  $T_c$ . Обозначим для удобства  $T_2$  на зависимостях  $\sigma_{\text{вн}} - T$  и  $\sigma_{\text{вн}} - \lg \dot{\epsilon}$  как  $T^*$ . Такое сравнение требует определения зависимости  $T^*$  от скорости деформирования и величины температуры структурного стеклования. Последнюю определяли из дилатометрических измерений, при этом образец термостатировали при каждой температуре в течение 30 мин.

Эксперимент показал, что  $T^*$  весьма незначительно зависит от  $\dot{\epsilon}$  при изменении ее в достаточно широком диапазоне (рис. 2). При-

тии активации, являющейся количественной характеристикой процесса в сравниваемых температурных областях, связано с отсутствием кооперативного движения при  $T < T^*$ , поскольку высокие энергии активации в области стеклования, как известно, обусловлены кооперативным характером подвижности. Разумеется, такой вывод не является новым, но трактуется здесь в связи с температурой  $T^*$ , а не с  $T_c$ , определенной общепринятым методом.

Таким образом, если полагать, что конформационная структура фрагментов сетки, определяющих сегментальную подвижность, при  $T < T^*$

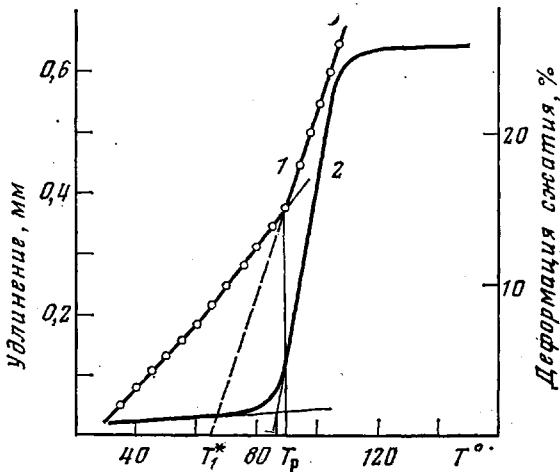


Рис. 3. Дилатометрическая (1) и термомеханическая кривая (2) эпоксидной смолы

заморожена, тогда, по всей вероятности, можно провести определенную аналогию между  $T_0$  и  $T^*$ . Ожидать строгого постоянства величины  $\Delta T = T_c - T^* = 50$  нельзя, так как параметры  $\Delta\alpha$  и  $f_c$  в формуле (3), как показано многочисленными исследованиями [4], не являются константами для всех полимеров.

В качестве дополнительного аргумента, подтверждающего такое предположение, используем имеющуюся связь  $T_0$  с непосредственной характеристикой структуры полимера. Показано [11], что постоянная  $T_0$  в формуле (1) связана с  $T_c$  и коэффициентом упаковки  $K$  соотношением  $T_0 = T_c K$ .

Использование численных значений  $T^*$  и  $T_c$  дает для рассматриваемого здесь полимера (модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16, отверженной диамином)  $K = 0,67 - 0,68$ , что соответствует среднему значению  $K$  для аморфных полимеров. Выполненные измерения  $T^*$  и  $T_c$  для широкого круга эпоксидных связующих, существенно отличающихся величиной  $T_0$  ( $T_c = 70 - 140^\circ$ ), показали, что во всех случаях  $K$  принимает разумные значения и изменяется в пределах 0,67–0,74. Между коэффициентом упаковки, величиной  $\sigma_{ss}$  (при  $T = T^*$  и  $\varepsilon = \text{const}$ ) и параметрами выражения (5) наблюдается вполне определенная связь. Данный вопрос подробно здесь не рассматривается, поэтому отметим только, что большему значению  $K$  отвечает большее значение величины  $Q_0/\alpha$ , которую по аналогии с линейными полимерами [12] можно использовать, видимо, в качестве характеристики энергетического единичного барьера деформации, и большее значение  $\sigma_{ss}$ . Такая связь, по-видимому, закономерна, поскольку отмеченные величины ( $Q_0$ ,  $\alpha$  и  $K$ ) характеризуют межмолекулярное взаимодействие, размер кинетических единиц и плотность упаковки, т. е. параметры, определяющие в общем случае деформационные

свойства полимеров [8], показателем которых здесь является величина  $\sigma_{\text{вн}}$ .

Любопытно, что «следы»  $T^*$  видны на дилатометрической кривой (рис. 3). Здесь  $T_c = T_1^*$  является нижним пределом  $T_c$ , а величина  $T_c - T_1^*$  характеризует степень неравновесности структуры.

Дилатометрические измерения для различных составов эпоксидных смол показывают, что величина  $T_1^*$  на рис. 3 соответствует температуре  $T^*$ , найденной из температурно-скоростной зависимости  $\sigma_{\text{вн}}$  (рис. 1 и 2). Температура  $T^*$ , как следует из механических испытаний, разделяет состояния полимера с различными формами молекулярного движения, что соответствует физическому определению стеклования как перехода от структурно-жидкого к структурно-твердому состоянию [1]. Так как  $T^*$  является вполне конкретной температурой, проявляющейся при температурно-временных измерениях механических свойств, можно полагать, что при оценке указанных свойств она приобретает более существенное значение, чем температура стеклования, определенная по изменению коэффициентов теплового расширения, поскольку при температурах ниже  $T^*$  и очень низких скоростях деформирования полимер является твердым. Температура  $T^*$  релаксационного перехода из одного состояния в другое зависит от напряжения и скорости его приложения, что следует из анализа зависимостей рис. 2 (кривые 1 и 2), построенных в широком интервале скоростей деформирования на основе данных рис. 1. Поскольку  $T^*$  изменяется весьма незначительно при изменении  $\epsilon$  на много порядков, она фиксируется при обычно реализуемых на практике скоростях деформирования в режиме  $\epsilon = \text{const}$ . Зависимость  $T^*$  от  $\sigma$ , а именно  $dT^*/d\sigma = -0,0013$  град/(Н/см<sup>2</sup>), обусловливает существенно завышенное значение температуры размягчения, найденной из термомеханических испытаний, при которых действующие на образец напряжения, как правило, невелики. Из приведенной на рис. 3 термомеханической кривой, полученной в режиме постоянно приложенного напряжения  $\sigma = 0,01\sigma_{\text{вн}}$  и скорости нагревания 1 град/мин, видно, что температура размягчения близка к  $T_c$ , определенной из дилатометрии. Так как интервал  $T_c - T^*$  в зависимости от плотности сшивания может достигать 40°, вполне очевидно, что характеристикой верхней температурной границы эксплуатации полимера должна быть температура  $T^*$ .

Возвращаясь к вопросу о связи некоторой характерной температуры, обнаруживаемой при деформационных измерениях, с температурой, фигурируемой в различных теориях стеклования, отметим, что  $T^*$  представляет собой температуру механического стеклования, которую с учетом характера испытаний здесь лучше определить как температуру деформационного размягчения. Такая связь не случайна и определяется тем фактом, что при описании стеклования и деформации на основе молекулярно-кинетических представлений фундаментальным понятием является скорость молекулярных перегруппировок [1]. Несмотря на некоторое различие существующих теорий и концепций, описывающих эти явления, выражения для частоты перескоков кинетических единиц имеют много общего, а в некоторых случаях являются аналогами [1–4]. Хотя экспериментальные данные рис. 1 и 2, выявляющие температуру  $T^*$ , представлены в координатах уравнения (5), среднее время релаксации, характеризующее частоту перескоков кинетических единиц и скорость вынужденно-эластической деформации, можно определить соотношением, аналогичным по форме уравнению (1), которое является математическим выражением различных теорий стеклования. Отметим также, что универсальность постоянных в известном уравнении Вильямса – Ландела – Ферри [3], отражающем концепцию постоянства доли свободного объема при  $T_c$ , можно выразить [1] соотношением  $(U_c/RT_c) = \text{const}$ , где  $U_c$  – энергия активации перехода кинетической единицы из одного положения в другое при  $T_c$ . Из наших измерений найдено, что величина  $Q/RT^*$  прак-

тически одинакова для различных составов эпоксидных отверженных смол. Отношение  $\sigma_{\text{вн}}/E$  ( $E$  — модуль упругости), выделяющее полимерные материалы от других своей величиной [5], остается постоянным в области  $T_c - T^*$  и для эпоксидов различного химического строения составляет  $\sim 0,030$  — величину, близкую к теоретической. Постоянство данного отношения, определяемого макроскопическими характеристиками, непосредственно измеряемыми в эксперименте, свидетельствует о том, что условия механического размягчения характеризуются также постоянством некоторого параметра, определяющего состояние системы.

Известно, что области стеклования соответствует максимальное значение механических потерь при динамических испытаниях. На рис. 2 (кривая 3) приведена зависимость  $\Delta\sigma/\sigma_{\text{вн}}$ , где  $\Delta\sigma$  — величина спада напряжения на диаграмме сжатия после достижения  $\sigma_{\text{вн}}$ . Видно, что максимальное значение этой величины отвечает температуре, разделяющей кривые рис. 1 на две области, а вид зависимости аналогичен зависимости тангенса угла механических потерь от температуры. Совпадение характера отмеченных зависимостей не является, видимо, случайным, если учесть, что спад напряжения обусловлен подвижностью сетки в результате нарушения межмолекулярных связей [13, 14]. Характерно, что ширина интервала  $T_c - T^*$  связана с проявлением таких эффектов, как спад напряжения на диаграммах сжатия, ускорение ползучести (резкий загиб кривой  $\epsilon - t$ ), форма термомеханической кривой, образование деформационных полос сдвига, величина механических потерь. Несмотря на далекую экстраполяцию прямых  $\sigma_{\text{вн}} - \lg \epsilon$ , напряжение в полюсе (рис. 1) находит отражение на зависимости  $\sigma_{\text{вн}} - T$  (рис. 2). Взаимосвязь между некоторыми из отмеченных свойств рассмотрена в работе [15]. Очевидно, более полное рассмотрение отмеченных здесь вопросов может способствовать установлению связи между структурой и свойствами сетчатых полимеров [16].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963. 533 с.
4. Липатов Ю. С. Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 233.
5. Айнбinder С. Б., Алксне К. И., Тюнина Э. Л., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973. 192 с.
6. Легуновский М. П., Минкин Е. В., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 1936.
7. Krausz A., Eyring H. Deformation Kinetics. N. Y.: Wiley, 1975. 398 p.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
9. Ishai O. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 2, p. 131.
10. Ратнер С. Б., Бунина Л. О., Абрамов И. М., Биль В. С., Зезина Л. А., Казарян Л. Г., Самардуков Е. В. Докл. АН ССР, 1975, т. 223, № 3, с. 653.
11. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 9, с. 2214.
12. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2246.
13. Филинов Е. М., Петриленкова Е. Б., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1310.
14. Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1976, т. 16, вып. 10, с. 3017.
15. Филинов Е. М., Тараканов О. Г. Механика композитных материалов, 1980, № 3, с. 391.
16. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколовян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
12.X.1982