

УДК 541.64.539.199

ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ УПРУГИХ ВОЛН И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ¹

© 1996 г. И. И. Перепечко, В. А. Данилов, В. В. Нижегородов

Московская государственная академия автомобильного и тракторного машиностроения
105839 Москва, Б. Семеновская, 38

Поступила в редакцию 19.12.95 г.

По результатам измерений скорости сдвиговых и продольных ультразвуковых волн ($f_2 = 5$ МГц) в эпоксидной смоле в интервале 4.2–293 К рассчитаны скорости сдвиговых и продольных волн в стержне. Одновременно проведены измерения низкочастотной скорости сдвиговых ($f_1 = 2$ Гц) и продольных ($f_1 = 250$ Гц) волн в стержне. Рассчитана дисперсия скорости продольных и сдвиговых волн. Предложен количественный критерий, позволяющий оценивать величину дисперсии скорости звука при измерении на любых двух частотах. На основе анализа температурных зависимостей дисперсии скорости упругих волн обсуждаются вопросы молекулярного движения и связанных с ним релаксационных процессов в эпоксидной смоле при низких температурах.

Изучение молекулярной подвижности и релаксационных процессов в полимерах (в частности, в эпоксидных смолах) при самых низких температурах представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения [1]. Особенно эффективно исследовать низкотемпературную релаксацию в полимерах позволяют методы акустической спектроскопии [2]. Между тем экспериментальных данных по изучению акустических свойств полимеров (включая и эпоксидные смолы) при $T \rightarrow 0$ К весьма мало.

Еще менее изученным является вопрос о частотной зависимости (дисперсии) скорости упругих волн в отверженных эпоксидных смолах, находящихся в стеклообразном состоянии. В литературе имеются лишь отрывочные сведения (часто не очень достоверные) о частотной зависимости скорости упругих волн в полимерах. Как правило это экспериментальные данные, полученные при одной температуре, или результаты расчетов, основанных на использовании принципа Вильямса–Ландела–Ферри. Зависимости такого типа обычно приводятся для области температур $T > T_g$ (T_g – температура стеклования) и отсутствуют при $T < T_g$.

Практически не имеется сведений о температурной зависимости дисперсии скорости упругих волн в полимерах, в том числе и в эпоксидных смолах. Между тем, для релаксационных процессов термоактивационного типа величина дисперсии должна изменяться с изменением температуры, иметь постоянное значение для релаксацион-

ных процессов не термоактивационного типа (например, при квантово-механическом туннелировании) и стремиться к нулю при "вымораживании" всех молекулярных движений. По виду зависимости дисперсии упругих волн от температуры можно получить информацию о характере молекулярного движения и связанных с этим движением релаксационном процессе. Таким образом, дисперсия скорости звука может служить ценным инструментом для изучения вязкоупругой релаксации и соответствующего ей молекулярного движения в полимерах.

Цель настоящей работы – изучение акустических свойств в отверженной эпоксидной смоле ЭД-20 на основе бисфенола А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованная смола содержала 20.79% эпоксидных групп и была отверждена *μ*-фенилендиамином.

Измеряли скорость упругих волн в интервале 4.2–293 К на нескольких частотах в диапазоне 2 Гц–5МГц. Определяли скорость продольных и сдвиговых упругих волн на частоте $f_2 = 5$ МГц в интервале 4.2–293 К. По результатам измерения скорости продольных ультразвуковых волн в неограниченной среде c_{2l} и сдвиговых волн c_{2t} рассчитывали динамические модули упругости – модуль Юнга E' , модуль сдвига G' , модуль всестороннего сжатия K .

Одновременно проводили прямые измерения E' и скорости продольных упругих волн в стержне

$$c_{1ll} = \sqrt{E/\rho}, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09104а).

где ρ – плотность полимера. Для этих измерений использовали метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца. Экспериментальная установка позволяла проводить измерения E и $c_{1\parallel}$ в интервале 4.2–540 К на частотах 250–200 Гц.

Для измерения динамического модуля сдвига G' и низкочастотной скорости сдвиговых волн

$$c_{1\perp} = \sqrt{G'/\rho} \quad (2)$$

использовали автоматический обратный крутильный маятник [3]. В этом случае G' и $c_{1\perp}$ измеряли в интервале 77–540 К на частоте ~2 Гц. Относительная погрешность определения скорости продольных и сдвиговых волн не превышала 1%. Чтобы можно было сопоставлять результаты определения скорости продольных волн в стержне на ультразвуковых частотах ($f_2 = 5$ МГц), с результатами низкочастотных измерений ($f_1 = 250$ Гц), пришлось воспользоваться формулой (1), подставляя в нее значения E , найденные из ультразвуковых измерений. Полученные при этом значения $c_{2\parallel}$ сопоставляли с $c_{1\parallel}$. Для сдвиговых волн такой проблемы не существует. Результаты измерений на ультразвуковых частотах $c_{2\parallel}$ можно непосредственно сравнивать с величинами $c_{1\perp}$, полученными на инфразвуковых частотах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения скорости продольных и сдвиговых волн представлены на рис. 1. Анализ этих результатов показывает, что при понижении температуры от 293 К до 4.2 К скорость ультразвука $c_{2\parallel}$ и $c_{1\perp}$ монотонно возрастает, и лишь вблизи 180 К наблюдается излом на зависимости $c_{2\parallel} = f(T)$. Выше и ниже температуры перехода $T_a = 180$ К скорость продольных волн линейно зависит от температуры и хорошо описывается известной эмпирической формулой [4]. На графике $c_{2\parallel} = f(T)$ этот излом обнаруживается при более низкой (140 К) температуре. Температурный переход при повышении частоты смещается в сторону более высоких температур. Температурный излом на зависимости $c = f(T)$ связан с размораживанием нового релаксационного процесса, а зависимость этого перехода от частоты указывает на то, что он обусловлен релаксационным процессом термоактивационного типа. Было показано [1], что причиной этого релаксационного процесса является размораживание вращения групп CH_3 . Энергия активации данного процесса $U = 15$ кДж/моль. Весьма интересной представляется температурная зависимость низкочастотной ($f_1 = 250$ Гц) скорости продольных волн $c_{1\parallel}$.

Отличительной чертой всех зависимостей $c = f(T)$ в эпоксидной смоле ЭД-20 является возрастание скорости упругих волн при $T \rightarrow 4.2$ К. Воз-

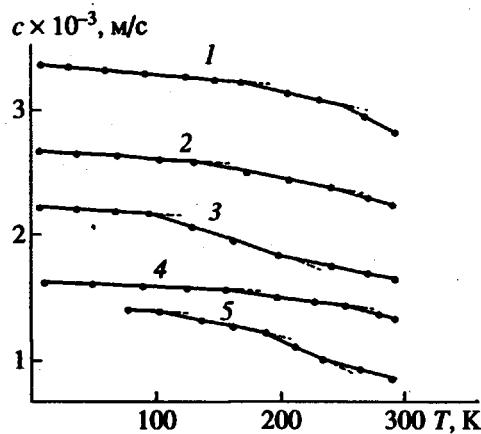


Рис. 1. Температурная зависимость скорости упругих волн в эпоксидной смоле ЭД-20: 1 – $c_{2\parallel}$ ($f_2 = 5$ МГц); 2 – $c_{2\parallel}$ ($f_2 = 5$ МГц); 3 – $c_{1\parallel}$ ($f_1 = 250$ Гц); 4 – $c_{2\parallel}$ ($f_2 = 5$ МГц); 5 – $c_{1\perp}$ ($f_1 = 2$ Гц).

растание скорости звука вплоть до самых низких температур (4.2 К) указывает на существование релаксации в ЭД-20 при низких температурах, однако это не проясняет природу молекулярного движения, ответственного за данный релаксационный процесс. Действительно, единственным возможным видом молекулярного движения вблизи 4.2 К может быть лишь вращение групп CH_3 . Однако нетрудно показать [1], что ниже 40 К классическое вращение метильных групп невозможно, так как высота потенциального барьера, препятствующего их вращению, составляет 8.4 кДж, а энергия групп CH_3 при этих температурах значительно ниже. Можно предположить, что особенности вязкоупругого поведения ЭД-20 при $T < T_a$ обусловлены реориентационным движением групп CH_3 вследствие их квантово-механического туннелирования [1]. Ответ на этот вопрос может дать исследование поведения дисперсии скорости звука с изменением температуры.

Обычно в качестве основного параметра, характеризующего дисперсию, в молекулярной акустике используют величину $\Delta c/c_0$, где $\Delta c = c_\infty - c_0$. Здесь c_∞ – скорость звука, соответствующая случаю, когда частота $f \rightarrow \infty$, а c_0 соответствует измерениям на самых низких частотах, когда $f \rightarrow 0$. При исследовании полимеров c_0 и c_∞ как правило неизвестны, тем более для широкого интервала температур. Казалось бы можно провести измерения скорости звука c_1 и c_2 на двух произвольных частотах f_1 и f_2 , отличающиеся на несколько порядков и величину $\Delta c/c_1$, где $\Delta c = c_2 - c_1$, рассматривать как количественную меру дисперсии. Однако такой подход вряд ли будет достаточно корректным ввиду того, что в данном случае совершенно не учитывается, в какой мере при этом изменяется частота звуковых (или ультразвуковых) колебаний.

Нам представляется, что количественным критерием дисперсии скорости звука может служить параметр

$$\alpha = \frac{\Delta c \times 100\%}{c_1 \lg f_2/f_1} \quad (3)$$

В этой формуле $\Delta c = c_2 - c_1$, а скорости звука c_2 и c_1 соответствуют частотам f_2 и f_1 . Параметр α имеет простой физический смысл: он показывает величину дисперсии скорости распространения упругих волн при изменении частоты в 10 раз.

Результаты расчетов параметра дисперсии скорости упругих волн для случая продольных (кривая 1) и сдвиговых (кривая 2) волн приведены на рис. 2. Из рисунка следует: во-первых, во всем исследуемом интервале температур дисперсия скорости продольных волн (кривая 1) отлична от нуля и изменяется от 4 до 9.1%, что еще раз подтверждает протекание в ЭД-20 релаксационных процессов вплоть до самых низких температур; во-вторых, как для продольных (кривая 1), так и для сдвиговых (кривая 2) волн в интервале 4.2–100 К дисперсия скорости упругих волн не зависит от температуры. Это явно указывает на то, что в данном интервале температур имеет место релаксационный процесс не термоактивационного типа, и ответственным за эту релаксацию является квантово-механическое туннелирование групп CH_3 [1]. Выше 100 К дисперсия скорости продольных волн линейно возрастает вплоть до 210 К, а при более высоких температурах (от 260 до 293 К) слабо повышается, достигая значения $\alpha = 9.1\%$. Увеличение дисперсии скорости звука с ростом температуры обусловлено термоактивационным релаксационным процессом. Таким образом, на релаксационные процессы, связанные с движением метильных групп, приходится возрастание α в ~ 2 раза.

Не менее интересными оказались результаты изучения дисперсии скорости сдвиговых волн (кривая 2). До 100 К величина дисперсии скорости сдвиговых волн в ЭД-20 остается постоянной ($\alpha = 2\%$), а в интервале 100–200 К линейно возрастает до 4.7%. При дальнейшем повышении температуры параметр α , линейно растет с температурой и при $T > 240$ К увеличивается слабо, достигая при 293 К величины 7.4%. Таким образом, при изменении температуры от 100 до 293 К дисперсия скорости сдвиговых волн в ЭД-20 возрастает в 3.7 раза. Если каждый излом на графике $\alpha = f(T)$ рассматривать как температурный переход, то на зависимости $\alpha_i = f(T)$ таких переходов два: один из них при 100 К можно рассматривать как начальную температуру, при которой начинает разыгрываться релаксационный процесс, второй при 210 К – как температуру завершения процесса. Если с этой позиции посмотреть на график $\alpha_i = f(T)$, то придется сделать вывод, что в ЭД-20 в

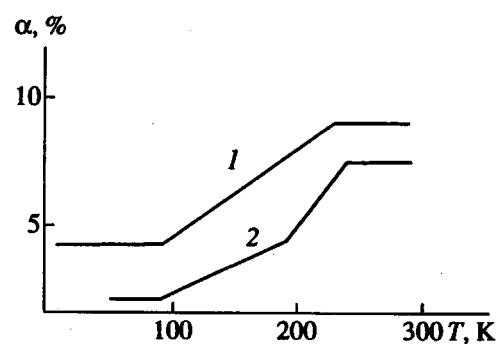


Рис. 2. Температурная зависимость дисперсии скорости продольных (1) и сдвиговых волн (2).

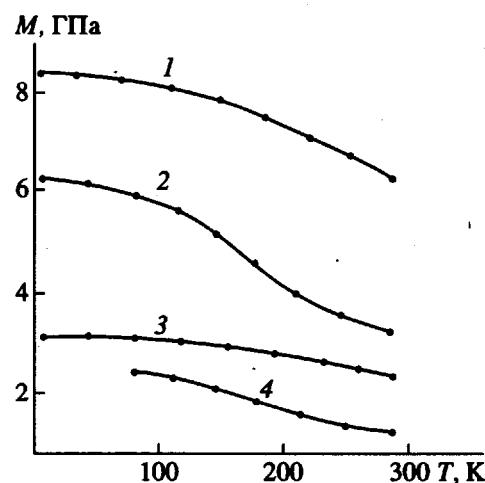


Рис. 3. Температурная зависимость динамических модулей упругости эпоксидной смолы ЭД-20: 1 – E_2 ($f_2 = 5$ МГц); 2 – E_1 ($f_1 = 250$ Гц); 3 – G_2 ($f_2 = 5$ МГц); 4 – G_1 ($f_1 = 2$ Гц).

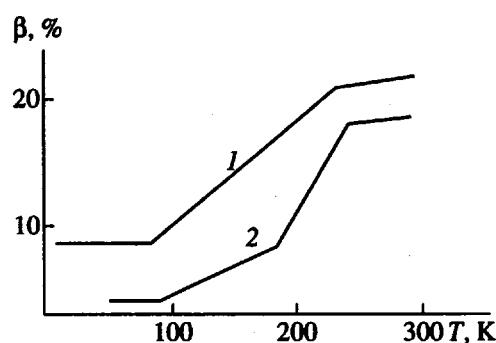


Рис. 4. Температурная зависимость дисперсии динамических модуля Юнга (1) и модуля сдвига (2).

интервале 100–240 К имеют место два релаксационных процесса. Один из них осуществляется в интервале 100–200 К, второй (с другой энергией активации) – при 100–240 К.

Известно, что динамический модуль упругости зависит от частоты [2]. Результаты измерений ди-

динамического модуля Юнга E' на частотах $f_1 = 250$ Гц и $f_2 = 5$ МГц, и динамического модуля сдвига G' на частотах $f_1 = 2$ Гц и $f_2 = 5$ МГц представлены на рис. 3.

По аналогии с формулой (3) можно ввести параметр, характеризующий дисперсию динамических модулей упругости

$$\beta = \frac{\Delta M \times 100\%}{M_1 \lg f_2/f_1} \quad (4)$$

Здесь M – любой из динамических модулей упругости (M может быть E' , G' , и т.д.), $\Delta M = M_2 - M_1$, M_2 и M_1 – модули, измеренные на частотах f_2 и f_1 .

Результаты расчетов дисперсии динамического модуля Юнга E' и динамического модуля сдвига G' даны на рис. 4. Анализ результатов, приведенных на этом рисунке, показывает, что дисперсия динамического модуля Юнга (кривая 1) во всем исследованном интервале температур существен-

но превышает дисперсию динамического модуля сдвига (кривая 2). В интервале 4.2–80 К β_1 остается постоянной и равной 8.8%, т.е. почти в 2 раза выше, чем α_1 . В интервале 80–240 К β_1 линейно возрастает с температурой, а начиная с 240 К слабо растет, достигая при 293 К величины 21.6%. Зависимости β_1 и β_2 качественно повторяют температурные зависимости α_1 и α_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
3. Максимов А.В., Кузьмин В.П., Перепечко И.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1912.
4. Perepechko I. // Proc. 10 Int. Conf. on Composite Materials. Whistler, British Columbia, Canada, 1995. V. 5. P. 445.

Dispersion of Elastic Wave Velocity and Molecular Mobility in Epoxy Resins at Low Temperatures

I. I. Perepechko, V. A. Danilov, and V. V. Nizhegorodov

*Moscow State Academy of Automobile and Tractor Machine Building
Bol'shaya Semenovskaya ul. 38, Moscow, 105839 Russia*

Abstract—Velocities of shear (transverse) and longitudinal ultrasonic waves ($f_2 = 5$ MHz) in an epoxy resin were experimentally studied in the temperature interval 4.2–293 K, and the dynamic parameters of elasticity of a rod sample were calculated. Simultaneously, the velocities of low-frequency shear ($f_1 = 2$ Hz) and longitudinal ($f_1 = 250$ Hz) elastic waves in the rod were measured. The dispersion of velocity of the longitudinal and shear waves was calculated. A quantitative criterion is proposed that allows the dispersion of sound velocity to be evaluated from the data measured at two arbitrary fixed frequencies. The temperature dependence of the dispersion of elastic wave velocity is analyzed. On this basis, features of low-temperature molecular mobility and related relaxation processes in epoxy resins are considered.