

热历史对已固化环氧树脂松弛行为的影响*

徐昌华 唐坤荣 陈士娟

(中国科学院化学研究所, 北京)

环氧树脂是一种性能优良且应用广泛的高分子材料, 近年来, 人们对已固化环氧试样在玻璃化温度(T_g)以下贮存时, 物理性能随时间而变化的物理老化现象进行了广泛的研究。Ophir^[1] 等发现已固化环氧试样经淬火处理后, 其 T_g 随贮存时间升高, 认为是由于自由体积随贮存时间减小所致。Mijovic^[2] 用不同的方法进行过类似的研究, 发现淬火环氧试样的 T_g 随贮存时间降低, 认为是由于试样中的内应力松弛所致。本文试图进一步搞清经受不同热历史的环氧试样的物理性能随贮存时间的变化规律并探讨其松弛机理。

本文所用全部试样的配方及固化体制均相同, 仅热处理条件不同。

配方: 环氧 618*100 份, 三乙烯四胺 10 份, 邻苯二甲酸二丁酯 10 份。

固化条件: 室温固化 50 小时, 160°C 后固化 2 小时。

表1 试样编号及热处理条件

试样编号	热 处 理 条 件
Q-1	在 160°C 下用冰水淬火。
Q-2	160°C 下冰水淬火后, 置于干燥器中贮存两天。
Q-3	60°C 下恒温 20 分钟, 拉伸 1%, 冰水淬火, 去掉外力, 再在 60°C 下恒温 20 分钟。
Q-4	从 160°C 下以 25—30°C/小时的速度冷却至室温。
A-1	经 80°C, 50 小时, 60°C, 20 小时退火后, 缓冷至室温。

本文所用实验手段为自制的应力松弛仪^[3]、粘弹谱仪、TA-31 型 DSC 仪及 RJY-80 型热机分析仪, 相应的试样形状及尺寸如图 1 所示。

从粘弹谱仪测得的 Q-1 及 A-1 试样的 T_g 随室温下贮存时间的变化列于表 2 中 (测试频率为 3Hz, 从 $\tan\delta$ 峰的位置定出 T_g)。

表2 Q-1 及 A-1 试样的 T_g 值随室温下贮存时间的变化

贮存天数		0	1	2	3	4	5	8	25
$T_g(^{\circ}\text{C})$	Q-1	104	103	101	101	—	101	101	100
	A-1	—	104	103	104	103	103	103	—

从表 2 可以看出, 经淬火处理的 Q-1 试样, T_g 随贮存时间增加而降低, 经退火处理

* 1984 年 3 月 22 日收到。

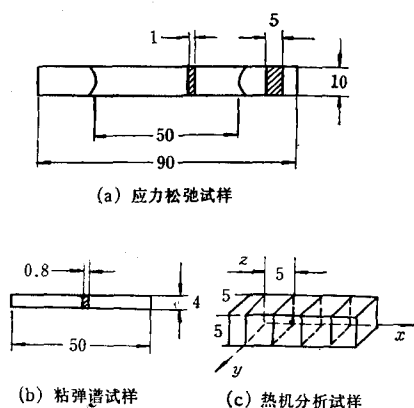


图1 试样形状及尺寸

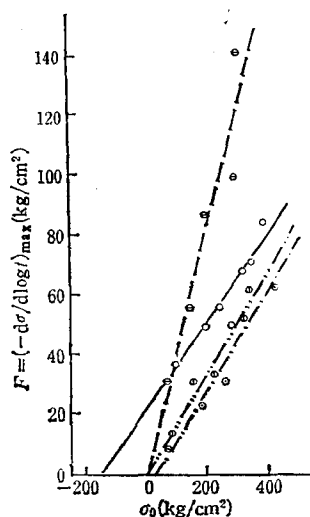


图2 各种试样的 $F(\sigma_0)$ 作图

○ O-1; ⊖ O-2; ⊙ O-3; ① A-4

的 A-1 试样, T_g 值则几乎不变。前一结果和文献^[2]相一致。由于淬火试样中存在冻结内应力, 在动态力学测量中驱动交变力相同的条件下, T_g 将移向高温, 而内应力使材料处于一种不平衡状态, 分子松弛的结果必然向平衡态过渡从而使内应力逐渐减小, 因此 T_g 将随贮存时间而降低。

为了考察试样中内应力的变化从而推断内应力松弛过程,用应力松弛法测定了不同热处理条件下的冻结内应力.笔者将 Kubat^[4-5]提出的适用于各种热塑性树脂的方法扩展到热固性树脂及其复合材料的研究中.按照这种方法,将各组试样在恒温及不同应变下分别测出应力松弛曲线,以每条松弛曲线的最大斜率(即 $F = -\frac{d\sigma}{d\ln t} \Big|_{\max}$)对初始应力(σ_0)作图可得一直线,将此直线外推和应力坐标相交,交点的应力值即为该试样中的内应力参数.经不同热处理各组试样的 $F(\sigma_0)$ 作图如图 2 所示,求出相应的内应力参数列于表 3 中.

表 3 具有不同热历史的环氧试样的内应力参数

试样编号	Q-1	Q-2	Q-3	A-3
内应力参数 (kg/cm ²)	-145	~0	20	~0

从表 3 可以看出, 淬火试样 Q-1 具有较大的收缩内应力, 拉伸后再在较低温下淬火的 Q-3 试样具有较小的拉伸内应力, 经退火的 A-1 试样及淬火后经室温贮存两天的 Q-2 试样均接近为零。对比上列数据可以看出, 由淬火产生的内应力将随该试样在室温下贮存而消失, 退火试样中几乎不存在内应力, 进一步证明了上述动态力学测量结果是可信的。

经淬火及退火处理的 Q-1 及 A-1 试样的 DSC 曲线随该试样在室温下贮存时间的变

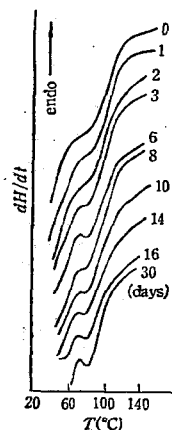


图3 Q-1 试样的 DSC 曲线随
室温贮存时间的变化

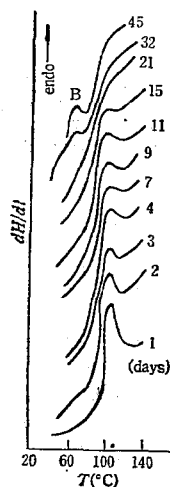


图4 A-1 试样的 DSC 曲线随
室温贮存时间的变化

化分别示于图 3、4 中, 曲线边上的数字表示贮存天数。

从图 3 可知, 经淬火处理的 Q-1 试样在 T_g 以下有一附加转变峰, 随贮存时间的增加这一附加转变峰面积逐渐增大且移向高温。这一结果和文献^[6]相符, 即所谓物理老化现象。淬火使试样的分子网络处于自由体积较大的非平衡态, 随着贮存时间的增加, 由于局部分子运动使链段重排, 将朝相对平衡态过渡, 即朝自由体积减小, 密度增加的方向变化, 所以在 DSC 曲线上出现了附加峰并有相应的变化。

图 4 所示退火试样 A-1 的 DSC 曲线则和淬火试样相反, 先有一个较大的附加峰, 随贮存时间的增加附加峰面积减小且移向低温直至消失, 然后又出现一个新的附加峰 B。它可能反映了从一种相对平衡态向另一相对平衡态过渡的松弛过程, 而这一松弛过程是

由于贮存温度和退火温度不同引起的, 尚需进一步研究证实。

由于附加峰的存在, 难于从 DSC 曲线准确定出 T_g 值, 但根据淬火试样的附加峰随贮存时间移向高温且面积增大的实验事实, 从体积松弛的观点来看, 文献^[1]中所说的淬火试样的 T_g 随贮存时间升高的论点值得商榷, 需进一步研究。

为了进一步弄清淬火试样中的松弛过程, 用热机分析 (TMA) 法测定了 Q-1 及 Q-4 两组试样的温度-形变曲线 (在 x 、 y 两个方向取样, 参见图 1c), 从曲线的拐点定出 T_g 。 T_g 随贮存时间的变化, 如图 5 所示。从图 5 可

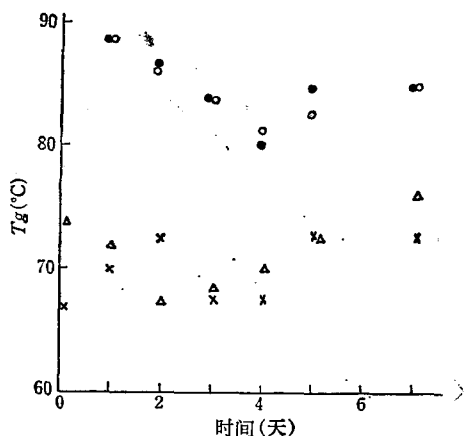


图5 TMA 法测定的 T_g 与室温下贮存时间的关系
● Q-4x; ○ Q-4y; Δ Q-1x; × Q-1y

以看出,除 Q-1_y 前一段外,其余三组试样的 T_g 值均随贮存时间先下降后上升。这是由于淬火试样中同时存在内应力松弛和体积松弛两种松弛过程,并且前者松弛速度快于后者所致。

从上述动态力学及 DSC 测量结果可以和 TMA 测试结果相印证。动态力学法测量试样在交变应力下的应力-应变关系,因而对内应力松弛敏感;DSC 是一种量热法,它对体积松弛敏感;而热机分析法也是一种力学测量法,它对内应力松弛敏感,但其试样体积比 DSC 试样大得多,因而对体积松弛也有所反映,所以它能够同时反映内应力松弛和体积松弛两种松弛过程。

综上所述,可以认为淬火环氧试样至少存在影响宏观力学性能的两种松弛过程,即内应力松弛和体积松弛,不同测试方法对不同松弛过程的敏感程度不同。退火环氧试样在室温下贮存时,可能存在从一种相对平衡态向另一与之相适应的相对平衡态过渡的松弛过程。

致谢 蒙陈雨萍同志帮助完成 DSC 测试,本文部分内容曾与漆宗能同志进行过有益的讨论,一并致以深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Ophir, Z. H., Emerson, J. A. and Wilkes, G. L., *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49(10), 5032.
- [2] Mijovic, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27(8), 2919.
- [3] 徐昌华、唐坤荣、王晓玲,传感器应用技术, **1984**, (1), 1.
- [4] Kubat, J. and Rigdahl, M., *Intern. J. Polym. Mater.*, **1975**, 3, 287.
- [5] Kubat, J. and Nilsson, L. A., *Materials Sci. Eng.*, **1982**, 52, 223.
- [6] Kong, E. S. W., "Epoxy Resins Symposium", Amer. Chem. Soc. Meeting, Las Vegas, Nevada, March 1982.

THE RELAXATION BEHAVIOR OF EPOXY WITH DIFFERENT THERMAL HISTORY

XU Changhua, TANG Kunrong and CHEN Shijuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The relaxation behavior of epoxy with different thermal history was studied by means of stress relaxation, DSC, dynamic mechanical measurement and thermo-mechanical analysis (TMA) methods.

According to stress relaxation measurement, the internal stress of epoxy samples with different thermal history relaxed rapidly, when quenched samples were kept at room temperature.

The phenomena of physical aging, i.e. enthalpy or volume relaxation of quenched and annealed samples, observed from DSC testing, are different. For quenched sample an additional physical aging peak shifted to higher temperature and the peak area increased with increasing storage time at room temperature. On the contrary for annealed samples, the additional peak shifted to lower temperature and the peak area decreased and disappeared gradually.

The T_g of quenched samples, measured by TMA, decreased at first and then increased with increasing storage time at room temperature. It shows that there are at least two relaxation processes, internal stress and volume relaxation, which influence the mechanical properties, and the former one changes faster than the later one.