

VC 2011 Wiley Periodicals, Inc.
J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys 49: 1695-1716, 2011

Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites

Odegard G.M., Bandyopadhyay A.

Department of Mechanical Engineering-Engineering Mechanics,
Michigan Technological University,
1400 Townsend Drive, Houghton, Michigan 49931

Correspondence to: G. M. Odegard (E-mail: gmodegar@mtu.edu)

Received 8 August 2011; revised 29 September 2011; accepted 5 October 2011;
published online 27 October 2011

DOI: 10.1002/polb.22384

РЕФЕРАТ:

Продолжительное периодическое подвергание суб- T_g температурам вызывает физические изменения в молекулярной структуре эпоксидных смол и материалов на основе эпоксидных смол. Эти механизмы физического старения включают сокращение свободного объема и изменения в молекулярной конфигурации. В результате, механические, термодинамические и физические свойства будут затронуты способами, которые могут поставить под угрозу надежность технических компонентов и структур на основе эпоксидных смол. В этом обзоре детально описаны физические изменения в молекулярной структуре эпоксидных смол и влияние этих изменений на отклик на объемном уровне.

В частности, рассмотрено влияние физического старения на квазистатические механические свойства, на вязкоупругость, сопротивление развитию трещин, коэффициент термического расширения, объемную релаксацию, энтальпийную релаксацию, на температуру эндотермического пика, фиктивную температуру и на способность поглощения влаги/растворителя. Также обсуждены соотношения между релаксационными функциями, плотностью перекрестной сшивки, укреплением композитов и смешиванием эпоксид/сополимер и откликом физического старения для эпоксидов. Наконец, обсуждены концепции термического и механического омоложения.

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы - термоусадочные полимеры, которые широко используются в адгезивах, красках, покрытиях, медицинских имплантах и электрических устройствах. Эпоксиды также широко используются как материал матрицы в волокнистых композитах для аэрокосмической отрасли и для ветровых турбин. Эпоксиды идеальны для этих приложений из-за их высокой удельной жесткости, высокой удельной прочности, электроизоляционных свойств, коррозионной устойчивости, химической совместимости с укрепляющими волокнами и относительной легкости в изготовлении. Во многих из этих приложений эпоксиды и эпоксидные композиты часто подвергаются долгосрочным по длительности повышенным уровням температуры, влажности, электрическим полям и другим суровым окружающим средам [1-4]. При продолжительных промежутках времени это подвержение приводит к старению эпоксидной смолы, то есть, к возможной деградации всех её термомеханических свойств.

Традиционно, физическое старение классифицируют как одну из широких категорий механизмов старения стеклообразных материалов [4-13]. Физическое старение обычно характеризуют как увеличение массовой плотности (объемная релаксация) и/или уменьшение молекулярной конфигурационной энергии (энтальпийная релаксация) для аморфных или полукристаллических материалов, которые подвергаются температурам ниже температуры стеклянного перехода в течение протяженных промежутков времени (отжиг). Хотя стеклообразные материалы могут быть одновременно подвергнуты физическому старению, химическому старению (химическая деградация молекулярной структуры) и / или гидротермальному старению (деградация из-за присутствия влажности и из-за повышенных температур), характерные механизмы физического старения фокусируются на физических изменениях в молекулярной структуре в течение отжига. Физическое старение обычно связано с уменьшением жесткости, вязкоупругого отклика и проницаемости полимеров и других стеклообразных материалов. Это очевидно является вопросом для отраслей промышленности, которые используют эпоксидные смолы, поскольку физическое старение может поставить под угрозу долговечность продуктов, надежность и безопасность.

Эта статья рассматривает современное понимание физического старения в эпоксидных смолах и десятилетние экспериментальные, вычислительные и аналитические исследования, которые были выполнены по эпоксидным смолам и композитам. Есть большой объем работы, о котором сообщали в литературе, по физическому старению полимеров вообще. Однако фокус этого обзора находится на физическом старении именно эпоксидных смол; физическое старение других полимеров будет обсуждено только в контексте интерпретации наблюдений, сделанных для эпоксидных полимеров. Сначала будет обсужден молекулярный отклик на физическое старение, что будет сопровождаться описанием влияния физического старения на механические, термодинамические и физические свойства на объемном уровне. Далее следует обзор концепции ме-

ханического омоложения. Этот обзор заканчивается краткими обсуждениями влияния физического старения в эпоксидных композитах и аналитическими подходами моделирования к физическому старению.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ

Есть два изменения, которые происходят с молекулярной структурой эпоксидов в ходе процесса физического старения: сокращение свободного объема и конфигурационные изменения в молекулярной сетке, независимые от объема. Эти концепции будут описаны в данной главе, наряду с описаниями молекулярной структуры типичных эпоксидов, процессом термического омоложения и релаксационными механизмами. Важно отметить, что относительные уровни вкладов двух процессов физического старения полностью пока не поняты.

Молекулярная структура

Сетки эпоксидных полимеров обычно формируются по реакции полиэпоксидов (мономер) с полиаминами (отвердитель).

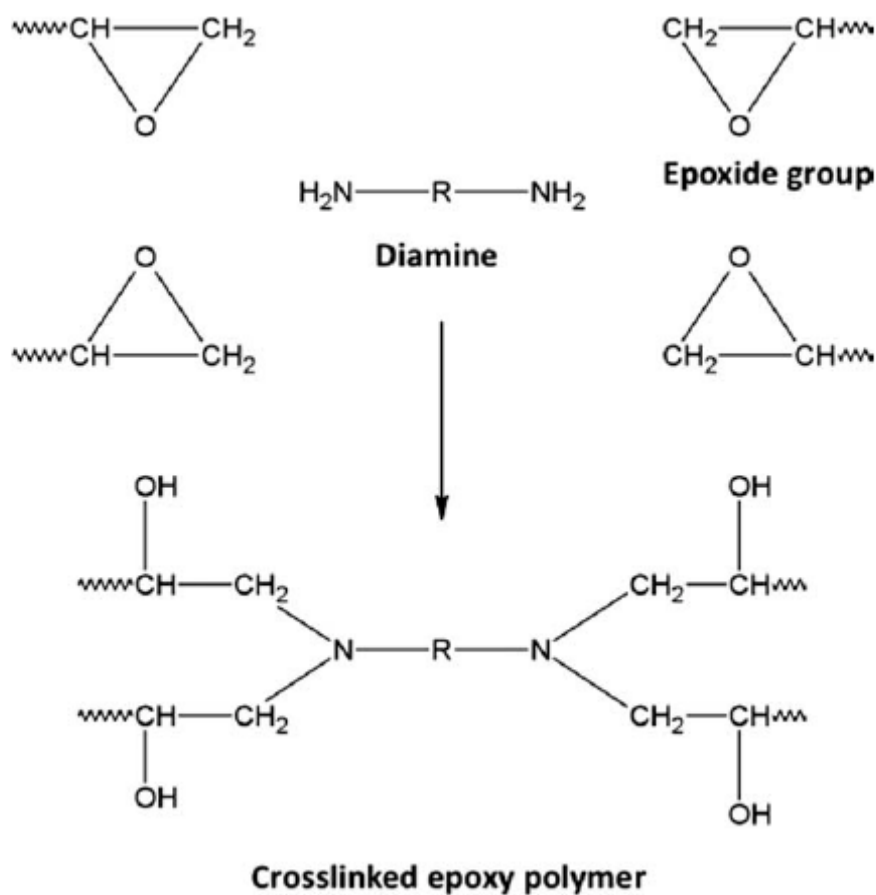


Рис. 1 Процесс перекрестной сшивки для системы эпоксидного полимера диэпоксид/диамин.

Например, рис. 1 показывает типичную структуру сшивки, сформированную с соотношением мономера к отвердителю 2:1. Полученная система сшивки формирует жесткую сетку и, таким образом, механически стойкий материал. Таблицы 1 и 2 дают список некоторых типичных мономеров и отвердителей, соответственно, используемых в эпоксидных системах.

ТАБЛИЦА 1 Типичные мономеры, используемые в эпоксидных системах.

Chemical Name	Abbreviation
Bisphenol-A epichlorohydrin	BPA-ECH
Diglycidyl ether of bisphenol-A	DGEBA
Diglycidyl ether of butanediol	DGEB
Diglycidyl orthophthalate	DGOP
Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	TGDDM

ТАБЛИЦА 2 Типичные отвердители, используемые в эпоксидных системах.

Chemical Name	Abbreviation
1,3-Bisaminomethylcyclohexane	1,3-BAC
Aromatic polyamine	APA
4,4'-Diamino diphenyl sulfone	DDS
Ethylenediamine	EDA
Methyl-tetrahydrophthalic anhydride	MTHPA
<i>m</i> -Xylylenediamine	<i>m</i> -XDA
Amine-terminated poly(propylene oxide)	PPO
Trimethylene glycol di- <i>p</i> -aminobenzoate	TMAB

Полная молекулярная структура отвержденного эпоксиды является аморфной. Мономер и отвердитель обычно вместе смешиваются в жидком состоянии, иногда при повышенных температурах. Поскольку раствор мономера / отвердителя находится в жидком состоянии (а не в кристаллическом состоянии), когда начинается процесс перекрестной сшивки, аморфная сшитая структура постоянно обеспечивается присутствием недавно сформированных жестких сшивок. Из-за жесткости и сложности сшитой сетки структура существует в стеклообразном состоянии (напоминая переохлажденную жидкость), которое реально не может преобразоваться в чисто кристаллическое состояние.

Свободный объем

Как следствие запираания аморфной молекулярной структуры имеет место существенный свободный объем в этой молекулярной структуре, то есть, удельный объем сверх находящегося в кристаллическом состоянии при заданной температуре (рис. 2). Присутствие свободного объема - прямое следствие неравновесного аморфного состояния и оно имеет существенное воздействие на плотность и механическое поведение полимера. Важно отметить, что много авторов определяют свободный объем, как объем, который не занят молекулами полимера; однако это понятие усложняется неоднозначным определением объема атомов в аморфной структуре.

Когда эпоксидный полимер охлаждается от повышенной температуры, удельный объем v уменьшится. Соотношение между удельным объемом образца полимера и температурой линейны при повышенных температурах, как показано линией аморфного равновесия на рис. 3. Вдоль этой линейной части кривой молекулярная структура находится в энергетическом равновесии для заданной температуры. Таким образом, независимо от того, как долго сохраняли при фиксированной повышенной температуре, удельный объем не будет изменяться. Это известно как эластичное состояние эпоксида.

Когда образец эпоксида охлаждают от состояния равновесия при повышенных температурах, достигается малый температурный диапазон, в котором соотношение между удельным объемом и температурой отклоняется от ее начального линейного отклика (рис. 3). Точка, при которой это происходит, известна как температура стеклянного перехода (T_g). Когда образец эпоксида продолжает охлаждаться через T_g к стеклообразному состоянию, удельный объем продолжает уменьшаться при гораздо более низкой скорости, чем выше T_g . Кривая удельного объемного сжатия ниже T_g идет параллельно кривой для недоступного кристаллического материала, что является прямым результатом термического сокращения (линия кристаллического равновесия на рис. 3).

Хорошо признано, что причина этого изменения в поведении усадки аморфной системы при T_g обусловлена сокращением свободного объема. Таким образом, во время процесса охлаждения объем эпоксида приближается к критической точке, в которой сложная комбинация ковалентно сшитых связей и Ван-дер-Ваальсовских связей уже не продолжит энергетически поддерживать большое сокращение свободного объема при уменьшении температуры, как наблюдалось в эластичном состоянии. Это не означает, что объем больше не уменьшается вовсе, как мы вскоре увидим. Это означает, что становится все более трудно уменьшать объем в критической точке (T_g) из-за уменьшения атомной подвижности в сшитой сетке, тем более что присутствие сшивки приводит к запутанной сетке и предотвращает формирование низкоэнергетического кристаллического состояния.

Также показана на рис. 3 зависимость удельного объема и T_g от скорости охлаждения полимера через режим эластичности. Две различных скорости охлаждения проиллюстрированы, q_1 и уменьшенная скорость охлаждения q_2 . Чем ниже скорость охлаждения, тем больше времени молекуле полимера требуется для того, чтобы установить конфигурацию с более низкой энергией, когда температура приближается к области T_g . Естественно, что конфигурация с более низкой энергией будет иметь меньший объем. Поэтому более быстрые скорости охлаждения имеют тенденцию "запирать" более высокие количества свободного объема. На рис. 3 это проиллюстрировано прямым сравнением точек A и B, которые соответствуют скоростям охлаждения q_1 и q_2 , соответственно. Также показано на рис. 3 уменьшение в T_g для более низкой скорости охлаждения. Это происходит потому, что связанный с более низкой скоростью охлаждения удельный объем соответствует конфигурации молекулярного равновесия при более низких температурах вдоль линии аморфного равновесия.

Хотя полная сетка является жесткой, там все еще имеют место элементы подвижности структуры полимера ниже T_g , так что количество свободного объема может изменяться, основываясь на временных/температурных условиях подвергания.

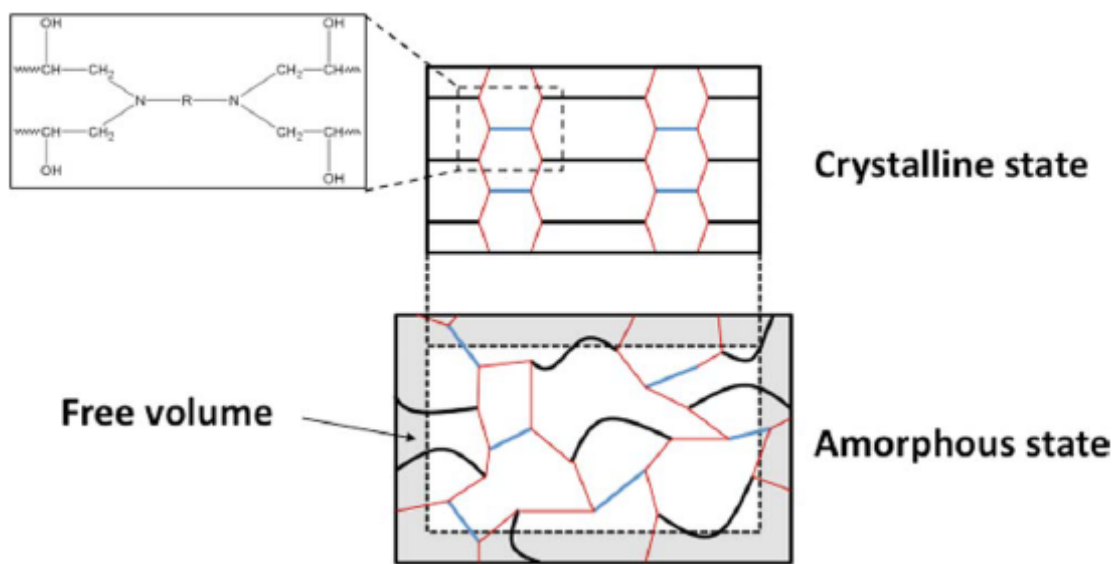


Рис. 2 Простая двухмерная (2D) иллюстрация свободного объема в аморфном состоянии. Свободный объем - дополнительный объем, который получен аморфным состоянием относительно той же самой массы молекул полимера в кристаллическом состоянии.

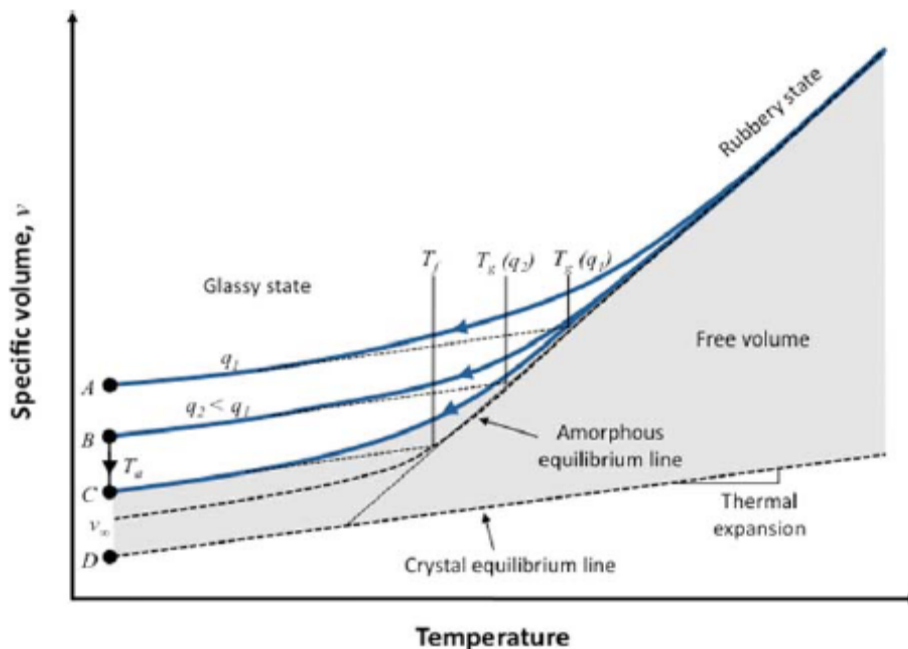


Рис. 3 Удельный объем от температуры для типичного эпоксидного полимера. Заштрихованная область указывает количество свободного объема в полимере.

Рассмотрим, например, точку B на рис. 3. Если полимер будет подвергнут старению (отжигу) при температуре T_a в течение фиксированного времени t_a , то удельный объем уменьшится к точке C . В течение более длительных времен старения обычно будет наблюдаться большее уменьшение удельного объема. Хотя удельный объем может, в идеале, продолжить уменьшаться, пока структура не станет кристаллической, когда свободный объем исчезнет, это не происходит в действительности с эпоксидами из-за присутствия сильных сшивок, которые эффективно укрепляют аморфную структуру. Минимальный удельный объем, которого стеклообразный полимер может реально достичь: v_∞ . Также показано на рис. 3, что фиктивная температура T_f - это минимальная температура, при которой стареющий эпоксидный полимер находится в равновесии. Поскольку полимер продолжает стареть, то фиктивная температура продолжает понижаться. Когда никакого физического старения не произошло, то: $T_f = T_g$.

Конфигурационные изменения

Конфигурационные изменения на молекулярном уровне могут происходить в эпоксидах, которые не приводят к полному изменению величины свободного объема, когда эпоксид подвергают суб- T_g отжигу. Схематичный пример конфигурационных изменений при постоянном объеме показан на рис. 4.

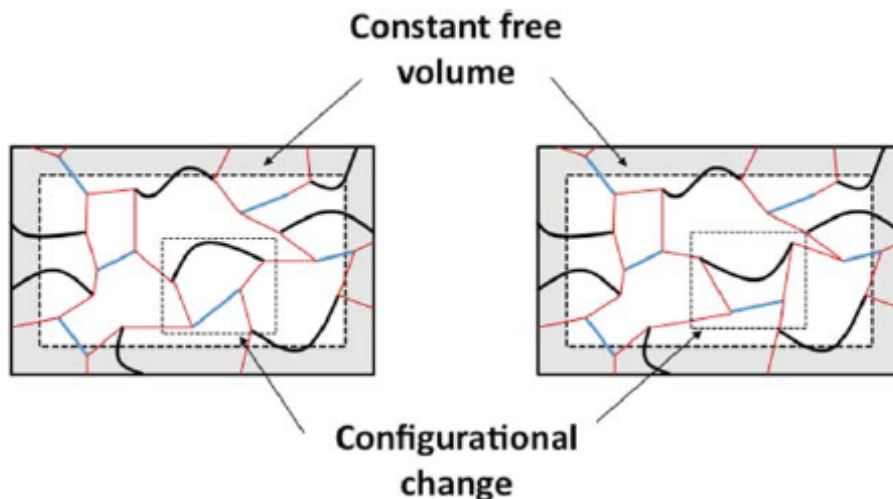


Рис. 4 Простая 2D иллюстрация изменения в молекулярной конфигурации при постоянном уровне свободного объема.

Хотя ожидается, что колебания атомов вызывают непрерывные изменения в молекулярной структуре полимеров, тип конфигурационных изменений, которые рассматривают как показательные для физического старения, - это те, которые вызывают долгосрочные (на порядки величины дольше, чем характерные времена атомных колебаний) изменения в полимерной молекулярной структуре. Хотя существование этих типов изменений трудно наблюдать экспериментально, доказательства для этого механизма физического старения обсуждены ниже.

Хотя удельный объем - полезная мера для определения величины физического старения и его влияния на T_g , как показано на рис. 3, он не охватывает влияния этих, независимых от объема конформационных изменений в молекулярной структуре на состояние физического старения.

Поэтому другая термодинамическая метрика должна использоваться для определения величины физического старения. Рассмотрим удельную энтальпию $h \equiv u + pv$, где u - удельная внутренняя энергия, p - давление, а v - удельный объем, показанный на рис. 3. В случае физического старения эпоксидной системы внутренняя энергия может быть определена как сумма потенциальных и кинетических энергий, связанных с атомами, которые формируют молекулярную структуру.

Определение энтальпии более полезно при рассмотрении его изменения для опорной точки:

$$dh = du + pdv + vdp \quad (1)$$

Процесс физического старения обычно наблюдают при условиях постоянно-го давления в лабораторных и практических условиях. Если предположить, что давление, приложенное к на стареющему материалу, не изменяется в течение процесса старения, то ур.1 примет вид:

$$dh = du + pdv \quad (2)$$

Первый член в правой части ур.2 представляет изменение во внутренней энергии в течение процесса физического старения. Таким образом, он представляет изменение в потенциальных и кинетических энергиях, связанных с атомами, которые формируют молекулярную структуру. Изменение внутренней энергии может быть вызвано типом конфигурационных изменений, показанных на рис. 2 и 4. Второй член в правой части ур.2 представляет вклад изменения энтальпии от изменения в объеме (сокращение свободного объема). Поскольку удельная энтальпия включает влияние изменения объема и молекулярной переконфигурации на термодинамическое состояние материала, выдерживаемого при постоянном давлении, то это служит превосходной метрикой для физического старения.

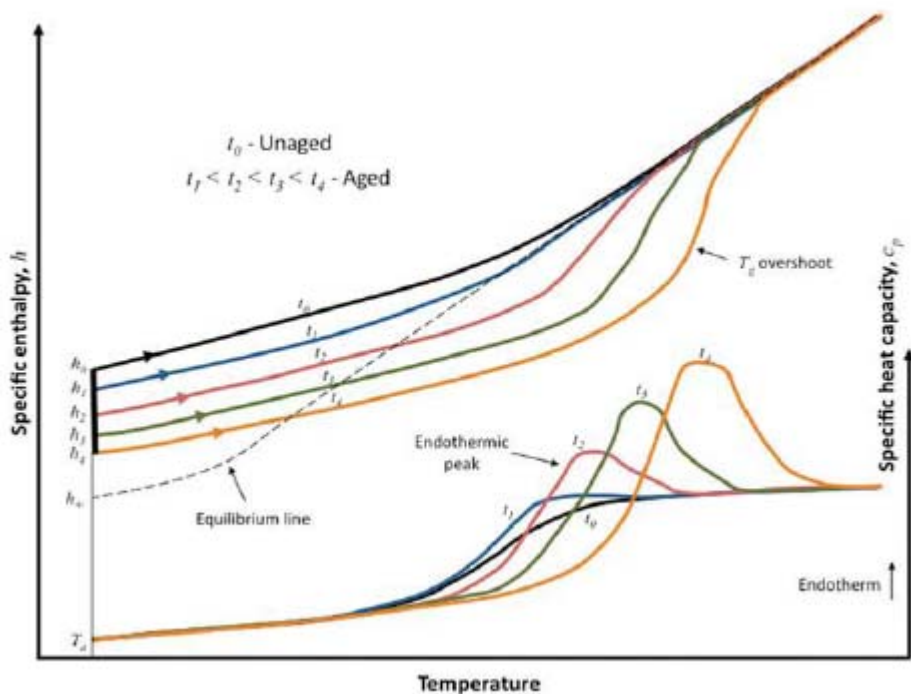


Рис. 5 Схематичная диаграмма эволюции энтальпии в течение циклов нагревания, соответствующих различным временам старения (сверху) и теплоемкости во время соответствующих циклов нагревания (снизу). Взято у Lin et al. [14].

Рис. 5 показывает энтальпийный отклик эпокси́дов, которые выдерживались изотермически при T_a . Когда старение продолжается от времени отсутствия старения t_0 до все более высокого уровня старения ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$), то соответствующие значения энтальпий (h_0, h_1, h_2, h_3, h_4 , соответственно) снижаются, пока энтальпийное состояние, в конечном счете, не достигнет линии аморфного равновесия, где значение энтальпии равно h_8 при T_a . Это поведение похоже на поведение объема в стареющих полимерах (рис. 3). Тогда как рис. 3 показывает, что удельный объем материала зависит от скорости охлаждения, когда ох-

лаждают от эластичного до стеклообразной областей, рис. 5 показывает, что соответствующее энтальпийное поведение при нагревании от T_a к режиму эластичности значительно отличается.

В течение прогрессивно все более длительных времен старения линии энтальпии имеют тенденцию промахнуться мимо линии равновесия, увеличивая величину. Причина для такого поведения лучше всего будет понята, обсуждая экспериментальные средства, которыми эта тенденция уточняется, как описано ниже.

Рис. 5 также показывает типичные кривые теплоемкости, которые определяются через калориметрию дифференциального сканирования (DSC). В ходе тестов DSC образцы материалов постепенно нагревают, тогда как количество энергии, необходимой для поддержания постепенного температурного увеличения, измеряют. При тестировании несостарившихся эпоксидов есть существенное увеличение измеренной теплоемкости около области стеклянного перехода. Это увеличение происходит из-за увеличенной энергии, требуемой для инициирования в эластичной фазе таких молекулярных движений, которые являются характерными для области стеклянного перехода. Для того, чтобы увеличить уровни физического старения, больше энергии приходится вводить в те же самые молекулярные движения эластичной фазы, что, таким образом, приводит к эндотермическим пикам, растущим по величине, сосредоточенным при повышенных температурах, как показано на рис. 5. Тенденция эндотермических пиков, которые будут сосредоточены при увеличении значений температуры выше T_g для того, чтобы увеличить уровень старения, иногда упоминается как проскакивание T_g . Также возможно сосредоточить эндотермический пик при температурах ниже T_g для относительно низких уровней старения в эпоксидах [15]. Важно отметить, что наблюдаемые уменьшения в T_g с увеличением уровня старения, которые наблюдаются на графике удельного объема на рис. 3, противоречат очевидному проскакиванию T_g , которое наблюдается на графиках теплоемкости на рис. 5. Это противоречие вероятно следствие того, что T_g на кривых удельного объема обычно получают во время циклов охлаждения, тогда как кривые удельных теплоемкостей обычно получают в ходе циклов нагревания. Также важно отметить, что любая зависимость T_g от скорости нагревания, в общем случае, не следует той же самой зависимости, найденной со скоростями охлаждения. Поэтому значения T_g из различных методов анализа, типа DSC, дилатометрии и динамического механического анализа (DMA) обычно близки, но не обязательно одни и те же.

Изменение удельной энтальпии (далее называемое Δh) при температуре старения вычисляют на основании кривых теплоемкости для состаренного состояния и состояния без старения. В частности:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_0} (c_{p,aged} - c_{p,ref}) dT \quad (3)$$

где: $c_{p,aged}$ и $c_{p,ref}$ - удельные теплоемкости после и до старения, соответственно; T_0 и T_1 - температуры сравнения выше T_g и ниже T_a , соответственно. Лимитирующая энтальпийная релаксация Δh_∞ может быть определена на основе удельных значений энтальпии состояний без старения и состаренных, для которых время старения стремится к ∞ :

$$\Delta h_\infty(T_a) = h(T_a, t_0) - h_\infty(T_a) \quad (4)$$

Для большинства эпоксидов ур.4 нельзя использовать из-за больших времен старения, требуемых для достижения h_∞ для температур старения, которые значительно ниже T_g . Поэтому появились два приближения для Δh_∞ . Первое приближение вовлекает применение ур.3 к удельной теплоемкости жидкой смолы $c_{p,l}$:

$$\Delta h_\infty = \int_{T_a}^{T_0} (c_{p,l} - c_{p,ref}) dT \quad (5)$$

Второе приближение

$$\Delta h_\infty = \Delta c_p (T_g - T_a) \quad (6)$$

где: $\Delta c_p = c_{p,l} - c_{p,g}$, а $c_{p,g}$ - удельная теплоёмкость при T_g . О примерах использования этих приближений сообщали различные авторы [15-18].

Термическое омоложение

Эффекты физического старения могут быть полностью изменены через термическое омоложение (также известные как термическое обращение и стирание старения). Есть множество механизмов термического омоложения, о которых сообщали для эпоксидов, и которые были обсуждены в литературе [10, 19-27]. Наиболее эффективный механизм - сверх- T_g термическое омоложение. Когда состаренный эпоксидный полимер нагревают выше T_g на продолжительное время, история физического старения теряется, а часы старения переустанавливаются на ноль. Сообщалось, что температуры, которые, по крайней мере, на 40 °C больше, чем T_g при времени отжига 10-15 минут более, чем адекватны, для этой цели [28]. Если омоложенный полимер охлаждают до температуры старения ниже T_g , то он проявляет поведение, отвечающее соответствующей скорости охлаждения, показанной на рис. 3 для $t_a = 0$. Больше деталей процесса термического омоложения можно найти в другом месте [10].

Эпоксид необязательно требуется нагревать выше T_g для того, чтобы могло произойти омоложение. Суб- T_g термическое омоложение может произойти при специфических температурах, ниже T_g эпоксида. Lee et al. [20, 21] и

Gillham и сотр. [26, 27] сообщали об омоложении, которое происходило при фиксированных температурах, выше T_a и ниже T_g , которые назвали температурами стирания. Объяснение, данное этому наблюдению, описывается как локализация, то есть, молекулярные конфигурационные эффекты, которые происходят при различных температурах. Если эпоксидная смола состаривается при одной из этих различных температур, которые могут соответствовать специфическим переходам в структуре полимера, то эффекты предшествующего физического старения устраняются.

Релаксационные функции

Много характерных особенностей поведения физически состаренных материалов описывают релаксационными функциями. Таким образом, такие величины, как объём, энтальпия и вязкоупругий отклик, могут быть частично описаны релаксацией как функцией времени. Прежде, чем эти особенности поведения будут подробнее описаны в последующих главах, необходим краткий обзор релаксационных функций. Специфическое физическое объяснение для многих из этих параметров, обсуждаемых в этом подразделе, будет описано подробнее в последующих главах.

Рассмотрим пока еще неуказанную скалярную физическую величину: $\phi(t)$, где $\phi(t=0)=1$, которая, как ожидают, монотонно уменьшается (релаксирует) как функция времени. Уменьшение, как можно ожидать, происходит более, чем для нескольких порядков величины времени. В некоторых случаях скорость изменения может быть описана следующим дифференциальным уравнением [29-33]

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\phi(t)}{\tau} \quad (7)$$

где: τ - время релаксации. Время релаксации зависит от специфического материала и от рассматриваемых условий. Простое решение этого уравнения

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

В ур.8 τ - это время, которое требуется для того, чтобы функция $\phi(t)$ релаксировала до 36.8 % от ее первоначального значения. Уравнение 8 часто упоминают как модель с единственным параметром, так как τ - единственный подгоняемый параметр. Улучшенная версия ур.8 добавляет параметр растягивания β ($0 < \beta \leq 1$):

$$\phi(t_a) = \exp\left(-\frac{t_a}{\tau}\right)^\beta \quad (9)$$

Уравнение 9 общеизвестно как функция Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [34, 35]. При уменьшении параметра растягивания от $\beta=1$ функция релакса-

ции "растягивается" как функция времени, то есть, говорят, что ширина распределения релаксационных времен уменьшается.

Вместо того, чтобы рассматривать τ как константу или как подгоняемый параметр, обычно выражают τ в терминах экспоненциального уравнения так, чтобы имело место распределение времен релаксации. Одно такое выражение было предложено Petrie [36]

$$\tau = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \exp(-C\delta) \quad (10)$$

где: A и C - материальные параметры, E - энергия активации, которая является также материальным параметром, а δ - отход от равновесия. Отход от равновесия, как полагают, является параметром, который описывает структуру материала, то есть, насколько далеко молекулярная структура находится от равновесной структуры.

Более общий подход моделировать время релаксации - с моделью КАНР, развитой Kovacs et al. [37], которая утверждает, что:

$$\tau = \tau_r \exp[\theta(T_R - T)] \exp\left[-(1-x) \frac{\theta\delta}{\Delta\eta}\right] \quad (11)$$

где: τ_r - время релаксации в равновесии при произвольной опорной температуре T_R в диапазоне перехода, который может рассматриваться как T_g ; θ является функцией энергии активации и описывает температурную зависимость времен релаксации в равновесии; x является параметром нелинейности ($0 \leq x \leq 1$), который описывает относительные вклады структуры и температуры во времена релаксации; η является физической величиной, которая зависит от типа рассматриваемой релаксации (например, c_p для энтальпийной релаксации и коэффициент термического расширения для объёмной релаксации). Параметры θ и x могут быть определены, используя:

$$\begin{aligned} \theta &\approx \frac{E}{RT_g^2} \\ x &= 1 - \frac{C\Delta\eta}{\theta} \end{aligned} \quad (12)$$

Подобно уравнению КАНР, время релаксации может также быть выражено в терминах уравнения Tool-Narayanaswamy-Moynihan [38-40] (TNM):

$$\tau = \tau_r \exp\left[\frac{x E}{RT} + \frac{(1-x) E}{RT_f}\right] \quad (13)$$

где параметры те же самые, как и используемые в модели КАНР.

КАНР и формализм TNM существенно эквивалентны, но имеют тонкое различие в интерпретации параметров. Принимая во внимание, что δ описывает материальную структуру в модели КАНР, модель TNM использует T_f .

Более полное обсуждение сравнения между подходами КАНР и TNM и соответствующих параметров можно найти в другом месте [41].

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОСТАРЕННЫХ ЭПОКСИДОВ

Физическое старение эпоксидного полимера имеет существенное воздействие на его механическое поведение. Механический отклик состаренного эпоксиды может быть описан в терминах условий испытания, при которых его наблюдают. Эта глава описывает влияние физического старения на квазистатическое поведение, термическое расширение, вязкоупругое поведение в терминах ползучей/стрессовой релаксации, динамическое вязкоупругое поведение и объёмная релаксация.

Механический отклик в квазистатическом испытании

Многочисленные исследования обращались к измерению упругого модуля состаренных эпоксидных полимеров [14, 25, 42-49]. Эти исследования использовали стандартный тест статического растяжения [25, 44-46, 49], тест на сжатие [42, 43, 47, 48] и 3-точечный изгиб [14] в качестве методов для измерения модуля Юнга для эпоксиды.

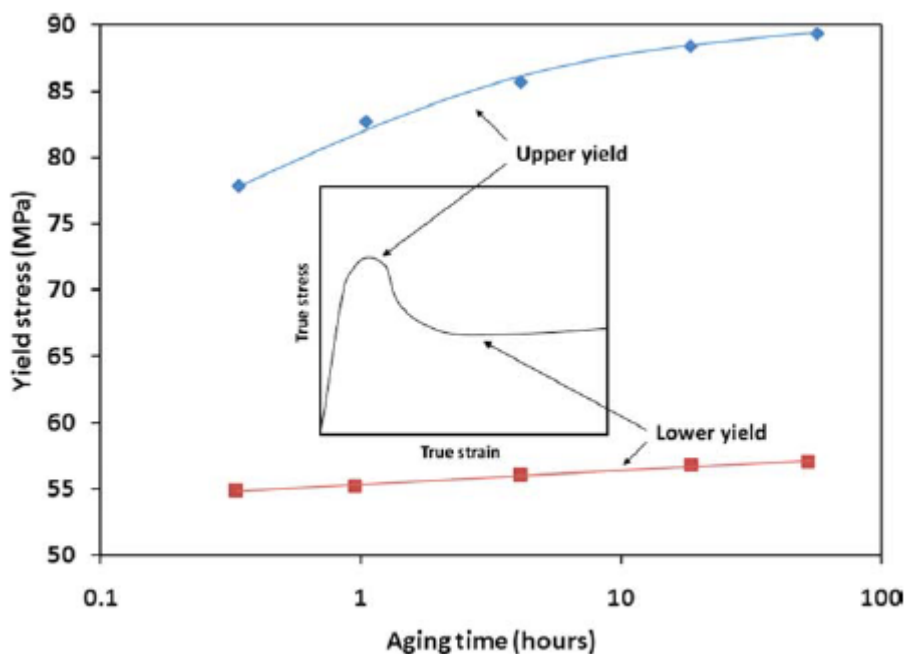


Рис. 6 Верхний и нижний пределы текучести для эпоксидной системы DGEВ/DDS. Вставка показывает типичную квазистатическую кривую стресс-деформация. Данные получены от Chang и Brittain [43].

Хотя многие из этих исследований сообщали о данных, которые не проявляли никаких выводов о влиянии старения на модуль упругости [14, 25, 42, 43, 45, 47], другие исследования подтверждали, что есть скромное увеличение мо-

дуля упругости по мере физического старения в эпоксидах и эпоксидных композициях [44, 46, 48, 49]. Из этих исследований ясно, что, если есть влияние физического старения на модуль упругости эпоксида, то оно обычно является малым и показывает увеличение модуля с ростом уровня физического старения.

Некоторые исследования изучали влияние физического старения на прочность эпоксидов на разрыв при сжатии [42, 43, 47, 48, 50], натяжении [25] и сдвиге [51]. При сжатии два различных предела текучести часто наблюдаются в кривых стресс-деформация для эпоксида: верхний предел текучести, соответствующая окончательной нагрузке, и нижний предел текучести, соответствующая минимальному поствыходному стрессу. Например, рис. 6 показывает значения верхней и нижней точек текучести для диглицидилового эфира бутандиола (DGEW)/4,4'-диамино-дифенил-сульфон (DDS) эпоксидной системы для различных времен физического старения [43]. Также показана на рисунке типичная кривая истинный стресс - истинная деформация с указанными верхней и нижней точек текучести. Ясно, что при сжатии рост времени физического старения приводит к росту, как верхней, так и нижней точек прочности, при относительно большем увеличении для верхней точки. Те же самые обычные тенденции наблюдались в квазистатических тестах для сдвига в эпоксидах [51]. Однако в квазистатических тестах на растяжение наблюдается иное поведение. Kong [25] продемонстрировал, что окончательный предел текучести (нет никаких верхней и нижней точек текучести при растягивании) уменьшается с ростом времени старения.

Различные тенденции отказов при различных режимах нагрузок могут происходить из-за различных соответствующих механизмов микроскопических отказов. Хрупкость эпоксида во время процесса физического старения приводит к росту микротрещин при более низких нагрузках. Хотя отдельные микротрещины могут стать критическими с чистым растягиванием (таким образом, уменьшая прочность образца при растягивании), двуосные/трехмерные состояния нагрузок, связанные с тестированием на сжатие и сдвиг, вполне вероятно, приводят к формированию относительно большого множества микротрещин. Из-за хрупкости, связанной с физическим старением, более крупная зона процесса образования микротрещин может привести к полному ужесточению образца. Это объяснение далее было подкреплено тем фактом, что Kong [25] продемонстрировал рост величины твердости при увеличении времени физического старения. Твердость - мера прочности, которая отражает, главным образом, сдавливающую трехмерную нагрузку. С подобным замечанием, как Kong [25], так и Ophir et al. [52, 53] наблюдали уменьшение стрессов для отказа эпоксидов при увеличении времени старения.

Kawakami et al. исследовали верхние точки текучести эпоксидов, подвергаемых условиям старения со стрессом, то есть, старение при поддержании постоянной напряженности образца [54-56]. В частности, они сообщали о малых

увеличениях текучести в верхней точке как функции времени старения для малых приложенных напряжений сдвига (1 %) [54].

Для больших приложенных напряжений сдвига (до 4 %), текучесть в верхней точке, как оказалось, сначала уменьшается с временем старения, а затем начинает увеличиваться от времени старения свыше 10^3 сек. Они наблюдали подобное поведение и в других своих исследованиях [55, 56].

Chang и Brittain [57] и Truong и Ennis [50], проводившие полные исследования сопротивления развитию трещин в состаренных эпоксидных системах. Используя двухконсольные балки переменного сечения, Chang и Brittain [57] заметили, что физическое старение эпоксидной системы DGEБ/DDS резко уменьшало критическую скорость выпуска энергии для инициирования роста трещин G_i (критическая скорость выпуска энергии, соответствующая максимальной нагрузке на диаграмме нагрузка-смещение), но имело небольшое влияние на скорость выпуска энергии задержки трещин (G_a , критическая скорость выпуска энергии, соответствующая точке, в которой нагрузка понижается и снова начинает накапливаться). Рис. 7 показывает измеренные значения G_i и G_a , а вставка показывает типичную диаграмму нагрузка-смещение для такого тестирования отказа, чтобы проиллюстрировать различие между G_i и G_a . Распространение трещин в состаренном образце имеет, прежде всего, нестабильный режим прерывистого скольжения. Таким образом, трещины размножались после достижения критической нагрузки, которая приводила к высвобождению части нагрузки, как иллюстрировано на вставке рис 7.

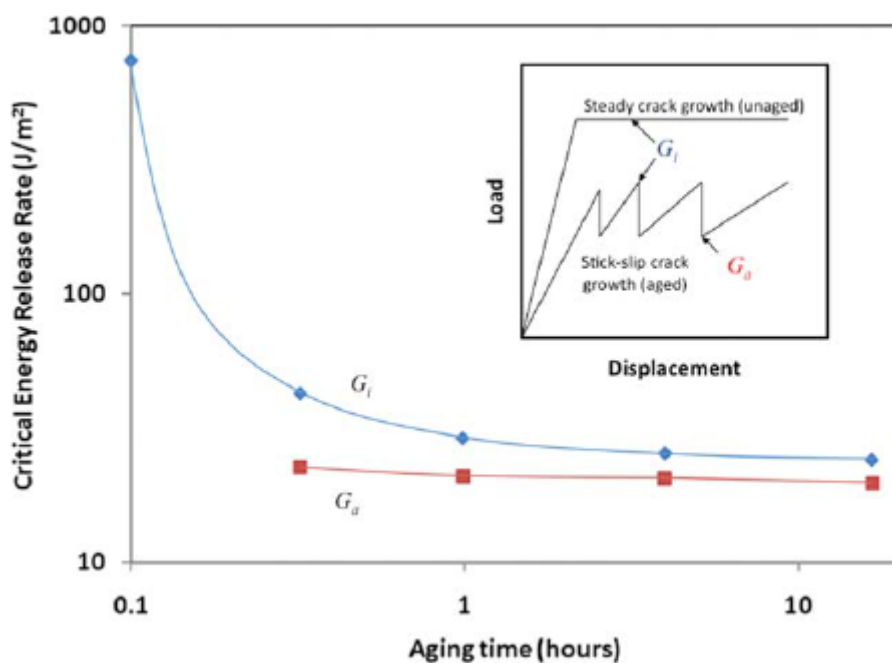


Рис. 7 Критические скорости выпуска энергии при начальном росте трещин (G_i) и при задержке трещин (G_a) для эпоксидной системы DGEБ/DDS. Встав-

ка показывает типичные кривые нагрузка-смещение для разрушаемых образцов. Данные получены от Chang и Brittain [57].

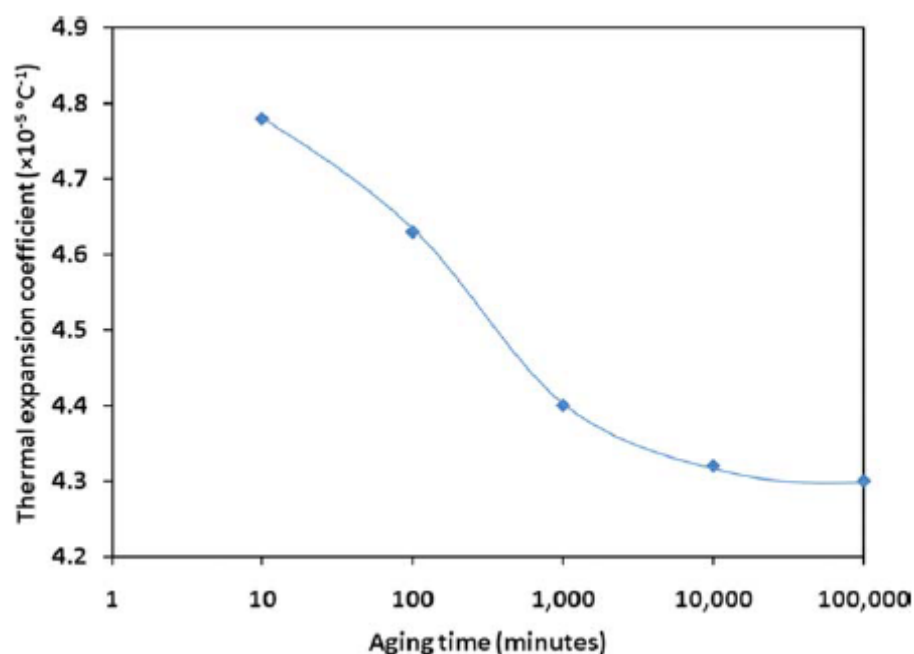


Рис. 8 Коэффициенты термического расширения от времени старения для TGDDM/DGOP/DDS эпоксидной системы ниже T_g . Данные получены от Kong [25].

После задержки на нагрузку увеличивали снова, таким образом, повторяя цикл, что приводит к пилообразной зависимости формируемой диаграммы нагрузка-смещение. Для эпоксидов без старения не наблюдалось это поведение роста трещин. Truong и Ennis [50] использовали образцы для тестирования с двойной скрученностью, чтобы определить критическую скорость выпуска энергии в состаренных эпоксидах. Их наблюдения были подобны выводам Chang и Brittain [57]. Их объяснение уменьшения сопротивления развитию трещин и поведению прерывистого скольжения в состаренных эпоксидах состояло в том, что старение увеличивало предел текучести для материала, таким образом, подавляя механизмы, притупляющие трещины (ужесточение), ассоциируемые с эпоксидами без старения.

Коэффициент термического расширения

Когда эпоксиды физически состарены, то их массовая плотность обычно увеличивается. Поскольку увеличение плотности подавляет молекулярное движение, из этого следует, что способность материала изменять свой объем в ответ на изменение температуры также уменьшается. В результате коэффициент термического расширения уменьшается при увеличении времени старения. Это поведение наблюдали в эпоксидной системе тетраглицидил-4,4'-ди-

аминодифенилметан (TGDDM)/диглицидил-ортофталат (DGOP)/DDS, исследованной Kong [25] (рис. 8). Анализируя данные термомеханического анализа, Kong продемонстрировал, что увеличенные времена физического старения приводили к уменьшенным коэффициентам термического расширения при измерениях ниже T_g .

Однако при тестировании выше T_g увеличенные коэффициенты термического расширения наблюдались при увеличении времени старения. Это можно объяснить термическим омоложением, которое происходило, когда измерения проводили выше T_g . Чем дольше образец эпоксиды подвергали старению, тем выше была его тенденция к тому, чтобы вернуть потерянный объём в ходе испытания, приводя к увеличению коэффициента термического расширения по мере старения.

Релаксация сползания и стресса

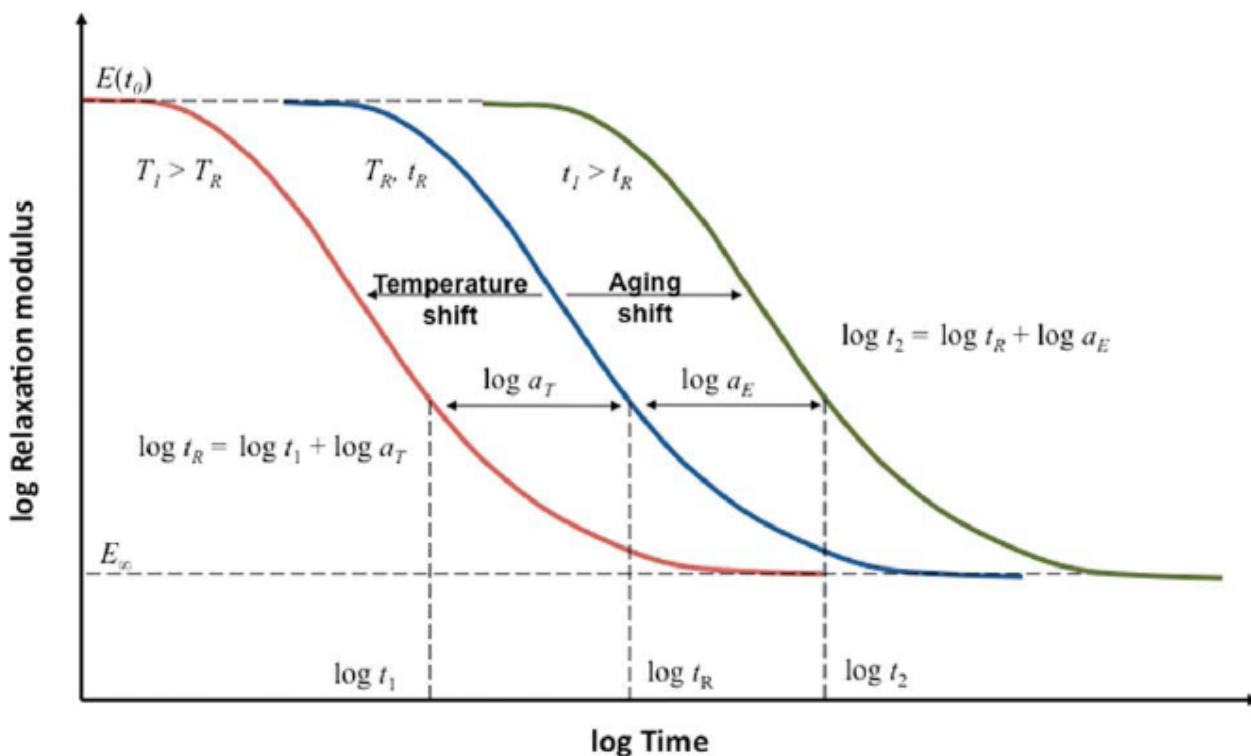


Рис. 9 Модуль релаксации эпоксиды с соответствующими сдвигами температуры и старения.

Две наиболее фундаментальные концепции в вязкоупругости - релаксация сползания и стресса. Многочисленные исследователи изучали влияние физического старения на вязкоупругий отклик эпоксидов в терминах релаксации сползания и стресса [19, 22, 23, 25, 46, 48, 49, 58-69]. Этот подраздел даёт краткое обоснование в характеристике релаксации сползания и стресса и пред-

ставляет наиболее существенные из полученных данных о вязкоупругом отклике физически состаренных эпоксидных смол.

Чтобы исследовать отклик релаксации стресса, полагают, что постоянный стресс ε_0 приложен к образцу вязкоупругого материала. Для упругого материала есть уникальный стресс, который пропорционален ε_0 и модулю материала. Для вязкоупругого материала, типа эпоксида, молекулярная подвижность позволяет структуре эволюционировать таким образом, чтобы приспособлять напряжение и релаксацию стресса. Эта релаксация стресса $\sigma(t)$ пропорциональна ε_0

$$\sigma(t) = E(t - t_0)\varepsilon_0 \quad (14)$$

где: $E(t)$ - зависимый от времени релаксационный модуль, t - время, t_0 - стартовое время эксперимента по релаксации стресса. Рис. 9 показывает представительный релаксационный отклик модуль/время для вязкоупругого материала при температуре сравнения T_R (синяя линия на рис. 9).

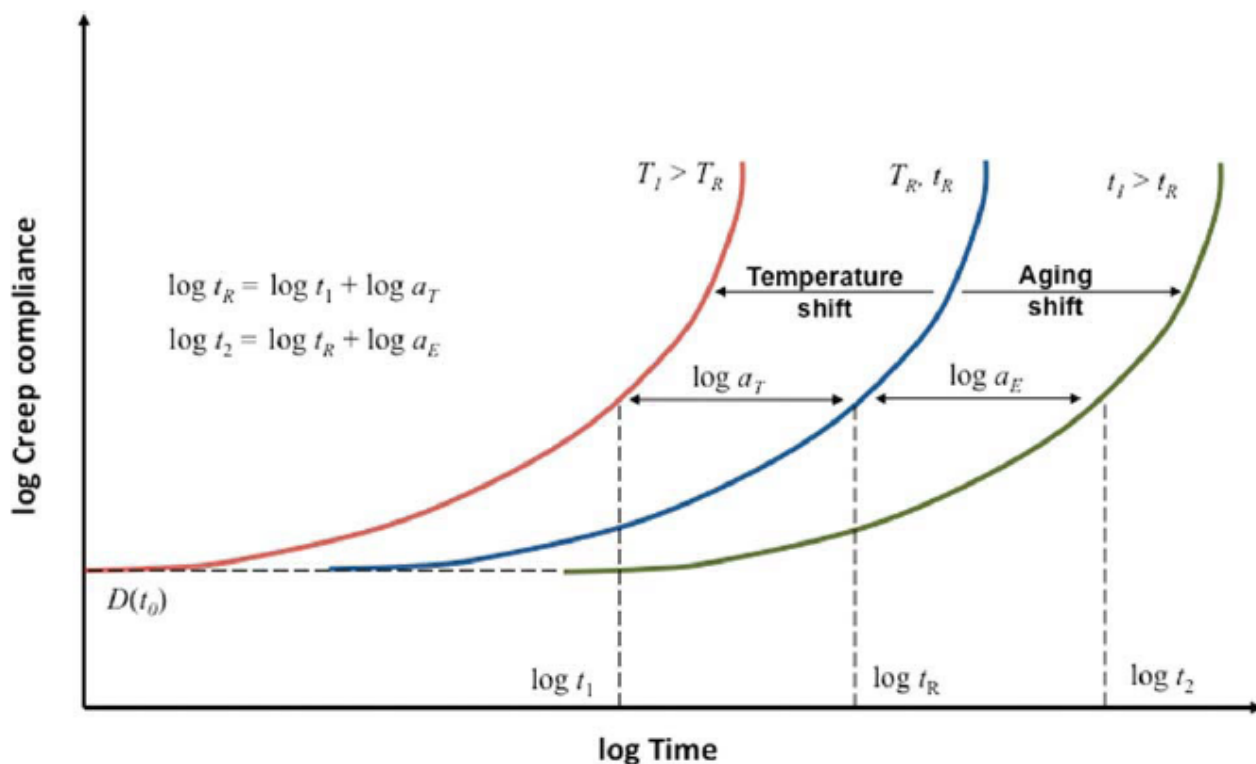


Рис. 10 Податливость сползанию для эпоксида при соответствующих сдвигах температуры и старения.

Очевидно, что релаксационный модуль нелинейно уменьшается в течение долгого времени. Из рис. 9 также ясно, что для эпоксидов (и других перекрестно сшитых полимеров) релаксационный модуль асимптотически приближается к модулю равновесной релаксации E_8 , известному также как модуль эластичности.

Точно так же сползание может быть понято, рассматривая материал, подвергнутый постоянному стрессу σ_0 . Соответствующий отклик деформации:

$$\varepsilon(t) = D(t - t_0)\sigma_0 \quad (15)$$

где: $D(t)$ - зависящая от времени податливость сползанию. Отклик сползания полимера при T_r показан на рис. 10 (синяя линия). Значения $E(t_0)$ и $D(t_0)$ соответствуют начальному мгновенному упругому отклику. Существует широкий диапазон функциональных форм для $E(t)$ и $D(t)$. В частности, $D(t)$ часто выражают в форме уравнения КВВ:

$$D(t) = D_0 \left[\exp\left(\frac{t}{\tau_v}\right)^{\beta_v} \right] \quad (16)$$

где: $D_0 = D(t_0)$, τ_v - характеристическое время релаксации, связанное с вязкоупругостью, а β_v - экспонента растягивания, связанная с вязкоупругостью. Уравнение КВВ, соответствующее $E(t)$:

$$E(t) = E_0 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right)^{\beta_v} \right] \quad (17)$$

где: $E_0 = E(t_0)$. Релаксационный модуль и сползание не зависят от уровня приложенной деформации для линейно вязкоупругого материала. Это может быть легко подтверждено, подвергая материал ряду тестов: сползание/ релаксация, с переменными уровнями нагрузок/деформаций, и определяя, одни ли и те же соответствующие кривые податливость/модуль.

Другая характеристика линейно вязкоупругого материала - свойство суперпозиции. В частности, отклики деформаций на многократные индивидуально приложенные стрессы могут быть просто суммированы независимо, обеспечивая отклик деформации для комбинированной нагрузки от всех приложенных стрессов. Это известно как принцип суперпозиции Больцмана. Для того чтобы непрерывно варьировать приложенные деформации или стрессы, этот принцип может использовать, чтобы показать [70], соответственно, что:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^t E(t-t') \frac{d\varepsilon}{dt'} dt' \\ \varepsilon(t) &= \int_0^t D(t-t') \frac{d\sigma}{dt'} dt' \end{aligned} \quad (18)$$

где предполагается, что история деформации материала начинается при $t = 0$.

Уравнения 18, таким образом, представляют зависимые от времени составляющие отклики в терминах параметров материала $E(t)$ и $D(t)$.

Температура имеет сильное воздействие на вязкоупругий отклик полимеров. Когда температура T увеличивается выше температуры сравнения T_r , соответствующие релаксационный модуль и податливость сползанию уменьшаются и увеличиваются, соответственно, в течение данного времени. Влияние повы-

шенных температур на отклик линейно вязкоупругих материалов отражается в принципе суперпозиции время-температура (TTSP) [30, 71], который иллюстрирован на рис. 9 и 10 для релаксации стресса и для сползания, соответственно (красные линии). Эти рисунки демонстрируют, что $E(t)$ и $D(t)$ при повышенной температуре T_1 ($T_1 > T_R$) связаны с соответствующими значениями при T_R простым горизонтальным сдвигом в логарифмическом масштабе времени, что может быть рассчитано, используя фактор температурного сдвига a_T .

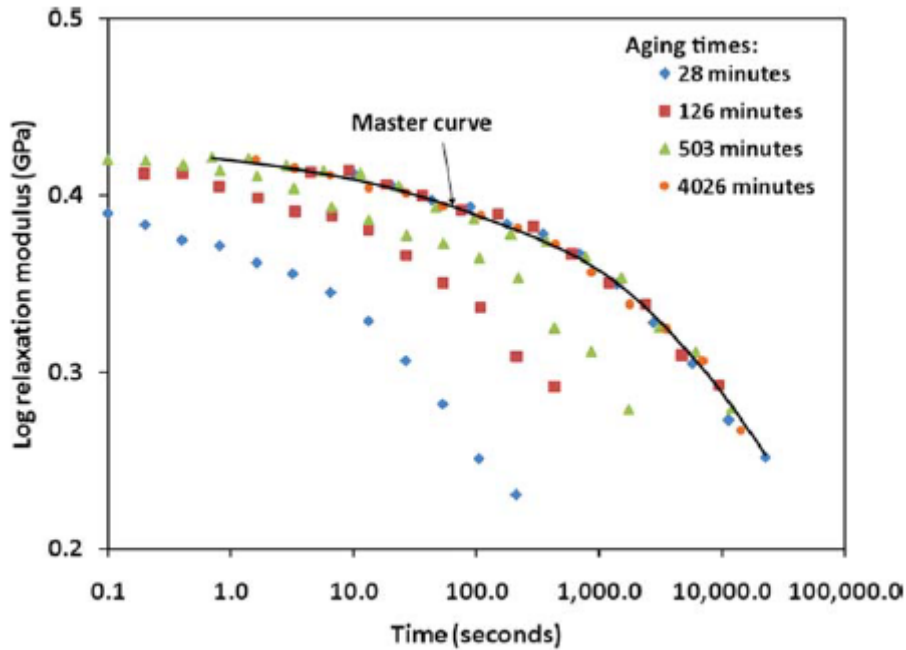


Рис. 11 Релаксационный модуль для эпоксида DGEBA/PPG при различных уровнях физического старения. Данные получены от Lee и McKenna [19].

Если все кривые, соответствующие ряду температур, сдвигаются горизонтально по их соответствующим значениям $\log(a_T)$, то они все сходятся на единственной главной кривой при T_R . Выше T_g фактор сдвига часто задают уравнением Williams-Landel-Ferry

$$\log(a_T) = \frac{-c_1(T_1 - T_R)}{c_2 + T_1 - T_R} \quad (19)$$

где: c_1 и c_2 - константы материала, T_R часто выбирают равной T_g , а $a_T = 1$ для $T_1 = T_R$. Ниже T_g часто используется уравнение Аррениусовского типа:

$$a_T = \exp \frac{E_{TTSP}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right] \quad (20)$$

где: E_{TTSP} - энергия активации для TTSP сдвига, а R - универсальная газовая постоянная. Важность возможности определять точные факторы сдвига и создавать главные кривые, таким образом - дополнительная способность характерис-

тики податливости сползанию и релаксационного модуля при отдельной опорной температуре (и при одной или более выбранных температурах для характеристики c_1 , c_2 и/или E_{TTSP}) и появляется возможность эффективно предсказывать соответствующий отклик при любой другой температуре. Эффект TTSP был бы невозможен, если бы кривизна наклонов, показанных на рис. 9 и 10, была различной для разных температур. Тот факт, что базовая кривизна является одной и той же, допускает простой горизонтальный сдвиг кривых согласно ур. 19 и 20. Наиболее важное приложение TTSP состоит в ускоренном лабораторном тестировании полимеров и полимерных композитов. Долгосрочные вязкоупругие отклики могут быть установлены в более короткое время с тестированием при повышенных температурах. Поэтому вместо экспериментальных тестов, которые требуют месяцев или лет, фундаментальные вязкоупругие свойства могут быть определены в гораздо более коротком и более практичном временном масштабе.

Подобно эффекту TTSP, можно мгновенно провести кривую сползания и релаксационную кривую, измеренные для различных времен старения по суперпозициям через горизонтальный сдвиг. Для принципа суперпозиции время-старение (TASP), фактор сдвига a_E для старения представляет горизонтальный сдвиг между кривыми податливости/модуля для опорного времени старения (обычно без старения) t_R и время старения t_1 , как показано схематично на рис. 9 и 10 (зеленые линии). Ясно от этих рисунков, что при старении полимера вязкоупругий отклик замедляется.

При старении фактор сдвига связан с временами релаксации в ур. 16 и 17 как:

$$a_E = \frac{\tau_v}{\tau_v^{ref}} \quad (21)$$

где: τ_v^{ref} - время релаксации для полимера, состаренного к опорному времени старения. Рис. 11 показывает кривые релаксационного модуля, полученные Lee и McKenna [19] для диглицидилового эфира бисфенола-А (DGEBA)/аминтерминированного поли-(пропиленоксида) (PPO) - эпоксида, подвергнутого различным временам физического старения при 62 °С. Этот рисунок также показывает соответствующую главную кривую, которая является кривой, привязанной к T_R , к которой сдвигаются остальные кривые через ур.21, суперпозицией с горизонтальным временным сдвигом. Это очевидно из рис. 11, где кривые прекрасно сдвигаются, формируя гладко и точно главную кривую. Эта же процедура может использоваться для установления главной кривой для отклика податливости сползанию.

Если a_E дан графически как функция времени старения на шкале log-log, то его находят, нанося на карту прямую линию с наклоном μ , так что:

$$\mu = \frac{d \log a_E}{d \log t_a} \quad (22)$$

Рис. 12 показывает $\log a_E - t_a$ тенденцию для эпоксидной системы: DGEBA / PPO при различных температурах старения. Поведение в общем случае линейно, а рост соответствует увеличению времени старения. Обычно сообщаемые значения μ имеют порядок единицы для эпоксидов. Vleeshouwers et al. [68] проверяли, что μ является одним и тем же для эпоксидов, как для сползания, так и для релаксации стресса.

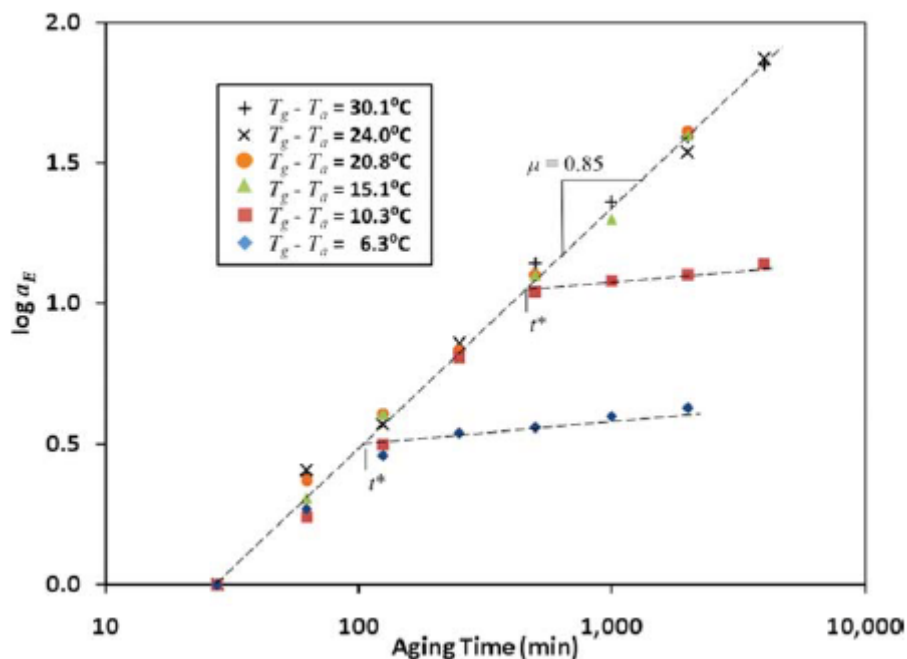


Рис. 12 Фактор сдвига для старения эпоксида DGEBA/PPO при различных температурах. Данные получены у Lee и McKenna [61].

McKenna и сотр. [19, 23, 48, 61, 62, 64, 65] показали, что в течение продолжительных периодов старения значение a_E могло вдруг становиться постоянным с временем старения (рис. 12) для температур, близких к T_g . Точку, при которой это происходит для данной температуры, обозначали как t^* на рис. 12, отмечая и точку, в которой дальнейшее воздействие T_a не приводит к существенным изменениям в физической структуре эпоксида. Это может указывать, что удельная энтальпия достигла h_8 (рис. 5). Lee и McKenna [19, 61] заметили, что t^* увеличивается с ростом плотности сшивки.

Две важных проблемы следует обсудить по тестам сползания / стрессовой релаксации для состаренных эпоксидов. Во-первых, продолжительность теста сползания и стрессовой релаксации должно быть коротким относительно времени старения, чтобы минимизировать величину эффекта старения, происходящего в течение испытания, таким образом, гарантируя, что тесты происходят в

изоструктурном состоянии. Обычная процедура - проводить эти тесты при, максимум, одной десятой полного времени старения, в соответствующей порции, в течение достаточного периода восстановления между каждым тестом. Во вторых, некоторые авторы выполняют вертикальный сдвиг, кроме горизонтального TASP сдвига, чтобы объяснять влияние старения для начальной податливости сползанию и для релаксационного модуля ($D(t_0)$ и $E(t_0)$, соответственно). Ожидается, что есть малое влияние (если есть какое-либо) старения на эти параметры, но данное обсуждение за рамками квазистатических упругих свойств. Поэтому, любой вертикальный сдвиг, который выполняли, должен быть малым относительно горизонтального TASP сдвига.

Динамическая вязкоупругость

Эпоксиды часто подвергаются циклическим нагрузкам на относительно высоких частотах. Их вязкоупругое поведение при этих условиях может быть охарактеризовано, используя DMA. С DMA образец полимера подвергают колебаниям деформации:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (23)$$

где: ε_0 - амплитуда деформации, а ω - угловая частота. Для вязкоупругого материала соответствующий стрессовый отклик имеет задержку по фазе δ такую, что:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos(\delta) + \sigma_0 \cos \omega t \sin(\delta) \quad (24)$$

где: σ_0 - амплитуда стресса. Первый член в правой части ур.24 - часть стрессового отклика, которая является совпадающей по фазе со стрессом, и это, следовательно, упругий отклик. Второй член - часть, которая является не совпадающей по фазе со стрессом на $\pi/2$, и поэтому представляет вязкую компоненту отклика. Модуль накопления является упругим откликом и определяется как:

$$E_1 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (25)$$

Модуль потерь представляет вязкий отклик и задается как:

$$E_2 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (26)$$

Обычно определяют комплексный модуль: $E^* = E_1 + iE_2$. Относительная мера вязкого отклика полимера - тангенс потерь (фактор потерь) - параметр, определяемый как: $\tan \delta = E_2 / E_1$. Пик тангенса потерь относительно температуры обычно показывает область T_g . Сдвиговый модуль накопления G_1 и сдвиговый модуль потерь G_2 имеют аналогичные определения для колебаний сдвиговых деформаций.

DMA-тестирование выполнялось с традиционным изгибом в 3 точках [16, 72], сжатием [43] и натяжением [25] образцов состаренных эпоксидов и эпокс-

сидных композитов [25]. Типичная процедура выполняет эти тесты с принудительным колебанием в диапазоне температур выше и ниже T_g .

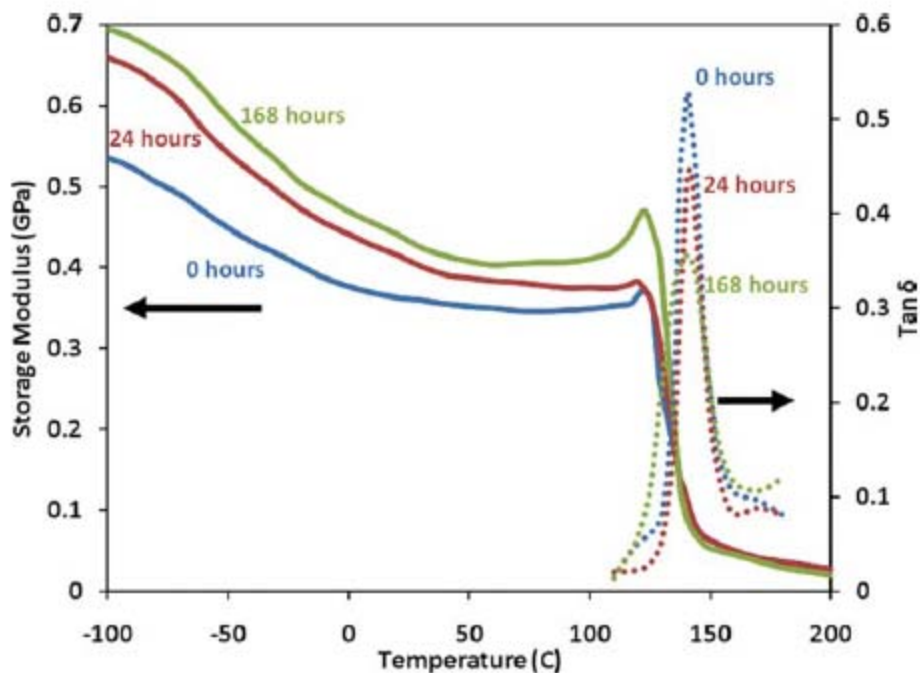


Рис. 13 Модуль накопления (динамический модуль упругости) и тангенс потерь для DGEBA/(1,3-ВАС) эпоксидной системы как функция изотермического времени старения. Данные получены от Barral et al. [16].

Пример типичного DMA анализа показан на рис. 13 для DGEBA/1,3-биаминометилциклогексан (1,3-ВАС) эпоксидной системы. Из этого рисунка ясны несколько моментов. Во-первых, с ростом времени старения, суб- T_g модуль накопления также обычно увеличивается [16, 25, 72], что согласуется с некоторыми из наблюдений, сделанных для квазистатического испытания [44, 46, 48, 49]. Во-вторых, когда температура приближается к T_g , модуль накопления постепенно уменьшается. Когда температура вблизи интервала T_g , модуль накопления резко падает почти до нуля. Тангенс потерь растет почти от нуля, когда температура подходит к T_g , а модуль накопления быстро понижается. В диапазоне T_g тангенс потерь имеет максимум своего пика. Когда температура продолжает увеличиваться за диапазон T_g , тангенс потерь быстро понижается снова почти к нулю. Можно наблюдать на рис. 13, что величина пика тангенса потерь обычно уменьшается с ростом времени старения [16, 25, 43, 72]. Для ограниченных данных DMA, доступных для состаренных эпоксидных смол, как оказывается, нет эффекта времени старения на измеряемое значение T_g . Результаты, о которых сообщаем здесь для эпоксидов, согласуются с наблюдаемыми для других полимеров [7].

Торсионный анализ жгута (ТВА) - метод, в котором жесткость и демпфирующие свойства твердого или жидкого полимера измеряют по отклику свободно колеблющегося образца, который состоит из жгута (обычно сделанного из стеклянных нитей), погруженного (или смоченного) в твердый или жидкий полимер, соответственно [73].

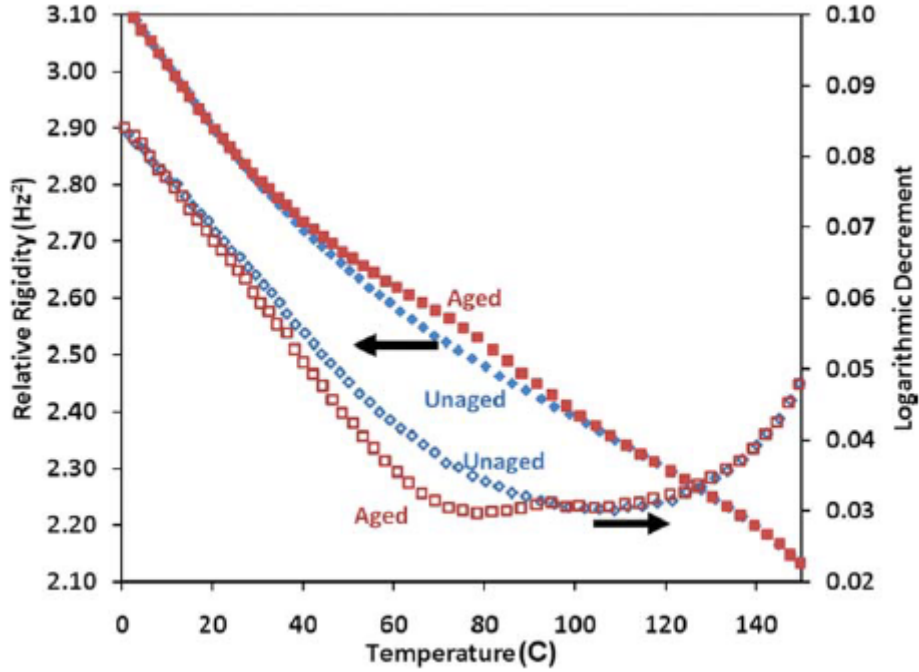


Рис. 14 Относительная жесткость и логарифмический декремент для эпоксидного материала DGEBA/TMAH в образцах без старения и в состаренных состояниях (состаренных при 70 °C для 10 час). Данные получены от Maddox и Gillham [26].

Два параметра, которые обычно используют для характеристики материального отклика в ТВА, - относительная жесткость и логарифмический декремент. Относительная жесткость определяется как: $1/P^2$, где P - период колебаний. Относительная жесткость представляет упругий отклик материала, и она может использоваться при вычислении сдвигового модуля накопления, используя:

$$G_1 \approx (8\pi IL / r^2)(1/P^2) \quad (27)$$

где: r , L и I - радиус, длина и момент инерции образца, соответственно. Логарифмический декремент определяется как:

$$\Delta = \ln \left(\frac{\theta_i}{\theta_{i+1}} \right) \quad (28)$$

где: θ_i - амплитуда i -того колебания свободно затухающей волны. Логарифмический декремент представляет вязкий отклик полимера, и он может быть аппроксимирован на основе сдвигового модуля потерь, используя $\Delta \approx \pi G_2 / G_1$. Ограниченное число ТВА исследований сообщали о состаренных эпоксидах

[26, 27, 74]. Рис. 14 показывает пример типичных результатов, которые обычно наблюдаются в экспериментах ТВА для DGEBA / триметилен-гликоль ди-аминобензоат (ТМАВ) эпоксидной системы. Из рисунка ясно, что старение вызывает небольшое увеличение относительной жесткости и небольшое уменьшение логарифмического декремента около температуры старения. Эти результаты согласуются с подобными ТВА исследованиями в других системах эпоксидов [27, 74]. Полная форма относительной кривой жесткости в более широком диапазоне температур, чем тот, что показан на рис. 14, обычно напоминает общую форму кривых модуля накопления, наблюдаемых в тестах DMA, таких как показанные на рис. 13. Общая форма кривых логарифмического декремента для более широкого диапазона температур обычно напоминает кривые тангенса потерь, показанные на рис. 13, за исключением относительно большого увеличения при температурах ниже T_g , что является вторичным переходом в стеклообразном состоянии, который часто имеет пик, обозначаемый как T_β .

Есть два важных факта, которые следует обсудить в этом месте. Во-первых, главное различие между тестами DMA и ТВА в том, что тест DMA обычно вовлекает индуцированные колебания, тогда как тест ТВА обычно выполняется со свободными колебаниями. С индуцированными колебаниями, особенно около T_g , становится трудным для материала рассеивать механическую энергию. Это может привести к внутреннему нагреванию образца, что может исказить отклик. Во-вторых, как с DMA, так и с ТВА тестами результаты часто могут быть трудными для интерпретации, потому что в течение нагревающего сканирования, образец подвергается комплексному состоянию старения. Результаты, таким образом, сильно зависят от скорости нагревания и от истории старения ещё до нагревания образцов.

Объемная релаксация и релаксация свободного объёма

Уменьшение объема, которое обычно наблюдается при старении эпоксидов, как показано на рис. 3, часто рассматривается как объемная релаксация, и оно может быть измерено, используя широкий диапазон экспериментальных методов, напр., традиционной дилатометрией, [58, 59, 75] торсионной дилатометрией, [23, 65, 76], измерением плотности, [25, 43] измерением изменений длины образца, [77] Cross Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (NMR CP/MAS) методом с протонным расщеплением, [25] спектроскопией времени жизни аннигиляции позитрона (PALS) [78, 79] и флуоресцентной спектроскопией [80]. Эти тесты обычно проводят при изотермических условиях, при которых полимер, либо охлаждают, либо нагревают от равновесия до фиксированной температуры, что известно как скачки вниз и вверх, соответственно. Важно отметить, что PALS позволяют наблюдать структуры с пустотами в смо-

ле на молекулярном уровне, таким образом, позволяя прямое измерение изменений свободного объема.

В объемных релаксационных тестах изменение объема (отклонение от равновесия) в течение релаксационного процесса может быть выражено как:

$$\delta_v = \frac{v - v_\infty}{v_\infty} \quad (29)$$

где: v - удельный объем полимера при заданном времени старения, а v_∞ определяется на рис. 3. Как пример, рис. 15 показывает объемную релаксацию для эпоксидной системы эпихлоргидрин-бисфенол-А (BPA-ECH)/DDS при охлаждении от равновесия при различных температурах (136.5, 134.0, 131.5, 129.0 и 126.5 °C) до значений температуры 134.0, 131.5, 129.0, 126.5 и 124.0 °C, соответственно.

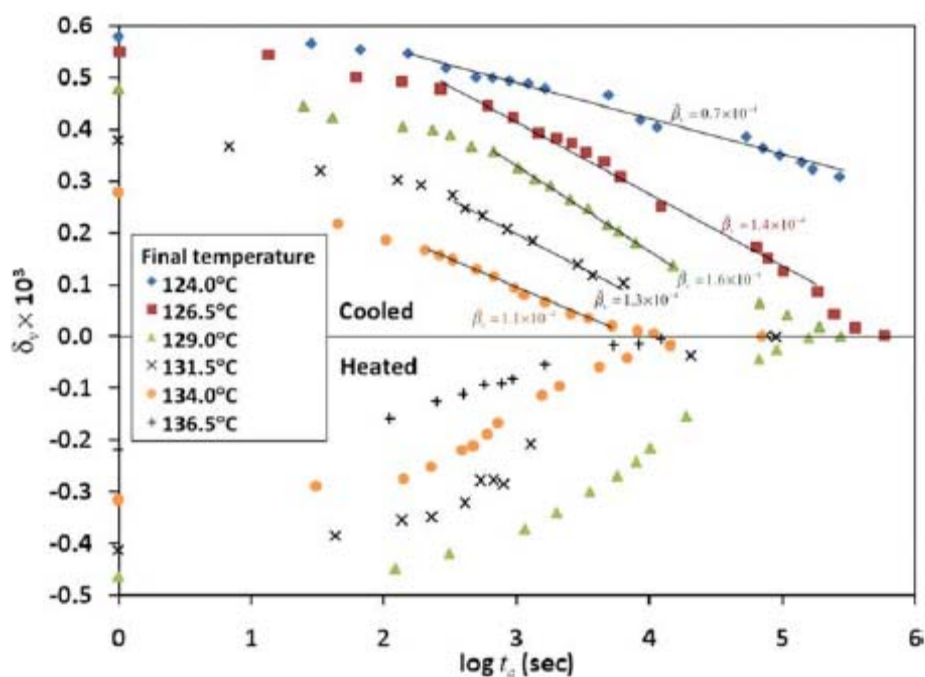


Рис. 15 Отклонение объёма от равновесия против времени старения для эпоксидной системы BPA-ECH/DDS, охлажденной/нагретой на 2.5°C от равновесия. Данные получены от Вего и Plazek [58].

Также показаны релаксационные кривые с нагреванием от равновесия при различных температурах (126.5, 129.0, 131.5, 134.0 °C) до значений температуры 129.0, 131.5, 134.0, 136.5 °C, соответственно [58]. На этом рисунке время старения корректируется с течением времени, которое требуется образцу для достижения однородной температуры. Данные четко показывают, что объем эпоксиды приблизится к равновесному объему, как старение продолжается после возмущения от равновесия. Есть три важных момента, которые будут обсуждены для этих данных. Во-первых, полная величина релаксации, как оказывается, увеличивается при уменьшении конечной температуры. Это пове-

дение можно объяснить ростом промежутком между линиями удельный объем - температура, как для состаренных, так и без старения эпоксидов, показанных на рис. 3 для уменьшения температуры. Во-вторых, есть асимметрия, связанная с объемными релаксационными скоростями, когда эпоксид охлаждают и нагревают от равновесия. Таким образом, кривые для нагретого и охлажденного эпоксида для заданной конечной температуры не являются зеркальным отражением друг друга относительно $\delta_v = 0$. Определенно, что релаксация объема для нагретых образцов имеет тенденцию начинаться через более поздние времена и с большими максимальными скоростями релаксации относительно охлажденных образцов. В-третьих, было показано [58], что горизонтальный сдвиг TASP можно использовать, чтобы создать главную кривую, так что полная релаксация является одной и той же для каждой конечной температуры относительно соответствующего временного сдвига.

Скорость объемной релаксации для специфической величины температурно-го скачка вниз и для соответствующей конечной температуры часто определяется количественно скоростью объемной релаксации:

$$\tilde{\beta}_v = -\frac{d\delta_v}{d \log t_a} \quad (30)$$

Значения $\tilde{\beta}_v$ для эпоксидной системы BPA-ECH/DDS, исследованной Вего и Plazek [58], показаны на рис. 15. Значения находятся в последовательности порядка 1×10^{-4} для эпоксидной системы, что намного меньше, чем значения, которые обычно находят для термопластов [7], и это происходит из-за ограниченной величины объемной релаксации, которая может происходить, когда цепи полимера имеют уменьшенную подвижность из-за присутствия сшивок.

Скорость объемной релаксации может также быть охарактеризована в терминах релаксационных функций. Например, Zheng и McKenna [77] использовали модель КАНР (ур.11), чтобы описывать объемную релаксацию эпоксида, подвергаемого скачкам относительной влажности. Wang et al. [78]. и Liu et al. [79] использовали ур.8 и KWW-уравнение (ур.9), чтобы охарактеризовать релаксацию свободного объема в эпоксид, используя PALS.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ФИЗИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОСТАРЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Физическое старение может иметь драматичное влияние на термодинамические и физические свойства эпоксидных полимеров. В этой главе будет описана энтальпийная релаксация, как эффект старения на температуру эндотермического пика, фиктивную температуру, плотность сшивки и поглощение влаги и растворителей.

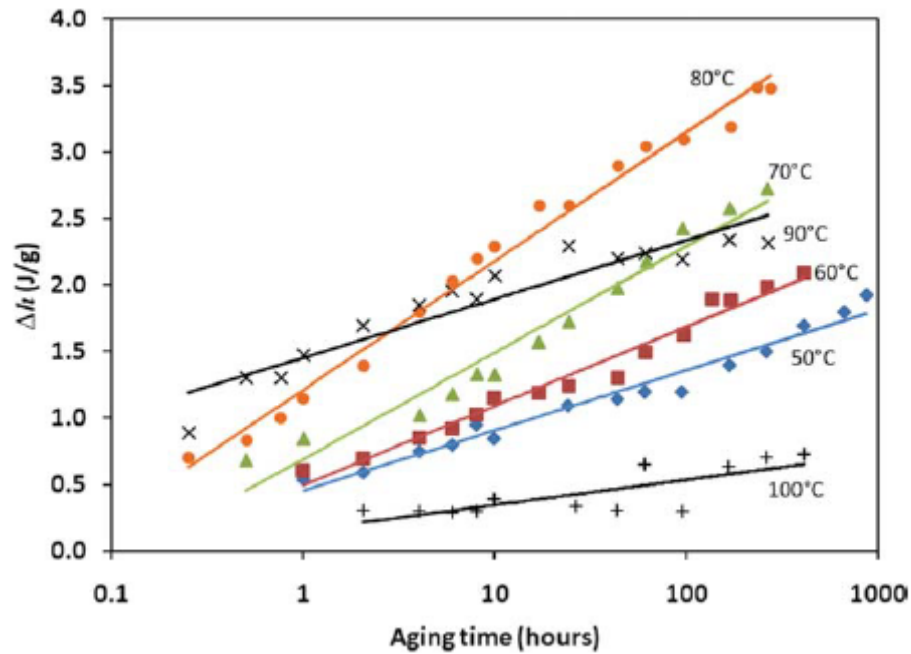


Рис. 16 Релаксация энтальпии от времени старения при различных температурах старения для DGEBA/МТНРА. Данные получены от Montserrat [15].

Релаксация энтальпии

Большое число исследований было выполнено по релаксации энтальпии в эпоксидах [14-18, 25, 43, 47, 52, 53, 56, 72, 77-79, 81-100]. Показанная на рис. 5 энтальпия полимера уменьшается с временем старения. Изменение энтальпии Δh с временем старения и с температурой старения обычно следует тенденции, показанной на рис. 16, которая имеет место для эпоксидной системы DGEBA / метил-тетрагидрофталевый ангидрид (МТНРА) [15]. Тенденция в релаксации энтальпии со временем старения нелинейна, что указывают логарифмические линии тенденций на рисунке. Хотя можно вывести из рис. 5, что с ростом температуры старения обычно уменьшается величина релаксации энтальпии в течение заданного времени старения, эта тенденция не всегда последовательна [15-18, 47, 82, 91, 94]. Для системы эпоксидов, показанной на рис. 16 ($T_g \approx 100$ °С) максимальная релаксация энтальпии возникает при $T_g - 20$ °С, и сразу уменьшается при температурах выше и ниже этой температуры.

Подобно ур.30 для объёмной релаксации наклон линий данных, показанных на рис. 5, для релаксации энтальпии может быть выражен как:

$$\tilde{\beta}_h = \frac{d(\Delta h)}{d \log t_a} \quad (31)$$

Этот параметр полезен при сравнении релаксации энтальпии для материалов при идентичных температурах старения относительно T_g . Montserrat et al. [85] сообщали значения $\tilde{\beta}_h \sim 0.56-0.72$ для эпоксидов, тогда как Lin et al. [14] сооб-

щали значения около 3.0. Bauwens-Crowet и Bauwens [101] подтвердили, что: $\tilde{\beta}_h = 3\Delta c_p$, где c_p - удельная теплоемкость.

Релаксационные функции, описанные выше, можно использовать для описания тенденций, показанных на рис. 16. Рассмотрим величину $\phi(t_a)$, определенную в подходе Cowie и Ferguson [33, 102], где δ_h обозначает избыточную энтальпию.

ТАБЛИЦА 3 KWW параметры для различных эпоксидных систем.

Epoxy System	T_a (°C)	Log τ_h (h)	β_h
DGEBA/DDS ⁹⁴	145	5.00	0.37
DGEBA/DDS ⁹⁴	155	3.59	0.40
DGEBA/DDS ⁹⁴	165	1.70	0.42
DGEBA/DDS ⁹⁴	175	0.90	0.51
DGEBA/DDS ¹⁰⁰	180	1.89	0.26
DGEBA/DDS/PES ⁹⁴	145	4.45	0.21
DGEBA/DDS/PES ⁹⁴	155	1.95	0.28
DGEBA/DDS/PES ⁹⁴	165	1.00	0.41
DGEBA/DDS/PES ⁹⁴	175	0.84	0.73
DGEBA/DDS/PES (20 phr) ¹⁰⁰	180	1.74	0.36
DGEBA/DDS/PES (30 phr) ¹⁰⁰	180	1.10	0.52
DGEBA/m-XDA ^{B4}	60	25.07 ± 0.20	0.10 ± 0.07
DGEBA/m-XDA ^{B4}	70	15.80 ± 0.10	0.12 ± 0.04
DGEBA/m-XDA ^{B4}	80	12.98 ± 0.03	0.14 ± 0.02
DGEBA/m-XDA ^{B4}	90	7.21 ± 0.01	0.16 ± 0.01
DGEBA/MTHPA ¹⁵	50	19.67	0.18
DGEBA/MTHPA ¹⁵	60	14.24	0.22
DGEBA/MTHPA ¹⁵	70	10.09	0.25
DGEBA/MTHPA ¹⁵	80	5.92	0.28
DGEBA/MTHPA ¹⁵	90	2.23	0.21

$$\phi(t_a) \equiv \frac{h(T_a, t_a) - h_\infty(T_a)}{h(T_a, 0) - h_\infty(T_a)} = \frac{\delta_h}{\Delta h_\infty} = 1 - \frac{\Delta h}{\Delta h_\infty} \quad (32)$$

В состоянии без старения $\phi = 1$, а когда энтальпия достигает h_g : $\phi = 0$. Функцию KWW использовали, чтобы охарактеризовать ϕ для множества систем эпоксидных смол. Некоторые репрезентативные значения β_h и τ_h (параметр растягивания и время релаксации энтальпии, соответственно) для разных эпоксидных систем и температур старения перечислены в Таблице 3. Из этих данных ясно, что с ростом температуры значения τ_h уменьшаются, а значения β_h обыч-

но увеличиваются, что обычно указывает на более быстрый отклик релаксации энтальпии для более высоких температур.

Некоторые исследования обращались к подгонкам релаксации энтальпии с функцией Petrie (ур.10) [15, 18, 82, 84, 91, 94].

ТАБЛИЦА 4 Параметры Petrie для различных эпоксидных систем.

Epoxy System	$\ln A$	E_h (kJ/mol)	C (g/J)
DGEBA/DDS ⁹⁴	-372	1146	0.2
DGEBA/DDS/PES ⁹¹	-121	474	0.3
DGEBA/ <i>m</i> -XDA ⁸⁴	-242 ± 27	765 ± 83	2.1 ± 0.3
DGEBA/ <i>m</i> -XDA/CaCO ₃ ¹⁸	-125 ± 30	380 ± 88	1.2 ± 0.3
DGEBA/ <i>m</i> -XDA/PEI ⁸²	-48 ± 10	547 ± 102	1.4 ± 0.3
DGEBA/МТНРА ¹⁵	-333 ± 20	1020 ± 60	2.1 ± 0.1

Сообщаемые значения параметров модели Petrie для разных эпоксидных систем перечислены в Таблице 4. Данные в этой таблице указывают на широкое варьирование параметров модели Petrie. Montserrat [15] использовал модель КАНР (ур.11), чтобы охарактеризовать релаксацию энтальпии в эпоксиде DGEBA/МТНРА. Соответствующие параметры КАНР: $\theta_h = 0.89 \text{ K}^{-1}$, $x_h = 0.20$ (параметр нелинейности для релаксации энтальпии), а $\tau_r = 41$ сек. Ramirez et al. [89], Hutchinson et al. [92], Montserrat et al. [8, 87] и Morancho и Salla [97] характеризовали релаксацию энтальпии с функцией TNM (ур.13). Соответствующие значения TNM-параметров перечислены в Таблице 5 для разных эпоксидных систем.

Физическая интерпретация TNM-параметров несколько неясна. Hutchinson et al. [92] попытался обеспечить некоторое физическое толкование этих параметров, сравнивая результаты по релаксациям частично отвержденных и полностью отвержденных эпоксидов DGEBA/МТНРА. Получаемые TNM-параметры показаны в Таблице 5. Поскольку значения x_h относительно сходны для этих двух систем, из этого следует, что x_h вероятно связано со структурой основы цепи, которая является одной и той же, как в частично, так и в полностью отвержденных системах эпоксидов. Напротив, энтальпийная энергия активации E_h , как оказывается, сильно зависит от степени отверждения (от плотности сшивки). Поэтому E_h может быть мерой сокращения молекулярной подвижности для супрамолекулярной структуры. Таким образом, когда подвижность молекул уменьшается (то есть, становится выше плотность сшивки или становятся выше молекулярные массы в термопластах), энергия активации возрастает. Важно отметить, что несоответствия в параметрах релаксации энтальпии, показанные в Таблицах 3-5, обусловлены комбинацией различных лабораторных условий и оборудованием для характеристики [98].

Температура эндотермического пика

Температура эндотермического пика - температуры, соответствующие вершинам эндотермических пиков, которые наблюдаются во время DSC сканирования (рис. 5). Изменение в температуре эндотермического пика с временем старения определялось некоторыми авторами [15-18, 25, 72, 81, 82, 85, 87-89, 92, 93]. Обычный пример этого типа данных показан на рис. 17 для эпоксидной системы DGEBA/МТНРА [15]. Когда время старения увеличивается, ясно, что температура эндотермического пика также увеличивается, что согласуется с тенденциями, показанными на рис. 5.

ТАБЛИЦА 5 TNM-параметры для различных эпоксидных систем.

Эпоxy System	E_p/R (kK)	x_h	β_h
DGEBA/1,3-BAC ⁸⁹	152 ± 6	0.47 ± 0.02	0.3
DGEBA/APA ⁹⁷	126 ± 17	0.37 ± 0.04	$0.2 < \beta_h < 0.3$
DGEBA/EDA ⁸⁵	124 ± 20	0.25 ± 0.04	0.3
DGEBA/МТНРА (partial cure) ⁹²	74	0.41 ± 0.03	$0.3 < \beta_h < 0.456$
DGEBA/МТНРА ⁹⁸	132.3	0.42 ± 0.03	0.5
DGEBA/МТНРА/ (reactive diluent) ⁹⁹	100	0.37 ± 0.02	0.3
DGEBA/PPO ⁸⁵	112 ± 10	0.36 ± 0.02	$0.3 < \beta_h < 0.456$
DGEBA/PPO ⁸⁵	97 ± 20	0.47 ± 0.03	$0.3 < \beta_h < 0.456$

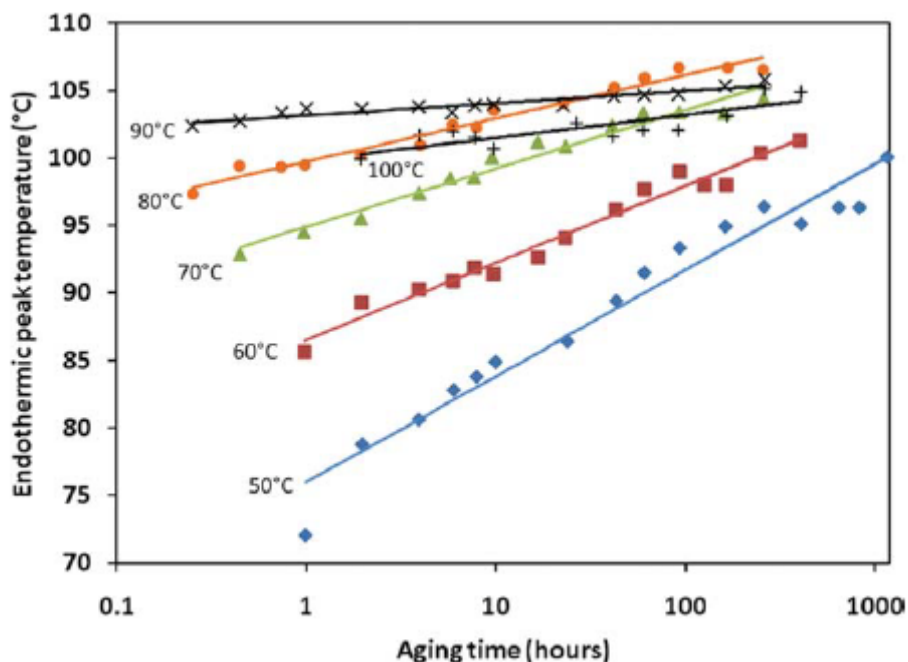


Рис. 17 Температуры пиков от времени старения при различных температурах старения для DGEBA/МТНРА. Данные получены от Montserrat [15].

Эта тенденция также наблюдалась в других исследованиях [16-18, 82, 85, 87, 89, 92, 93]. Из рис. 17 также понятно, что температура эндотермического пика обычно увеличивается, когда увеличивается температура изотермического старения. Кроме того, как оказывается, повышенные уровни температуры приводят к постепенному уменьшению роста температуры эндотермического пика со временем старения, что очевидно при наложении наборов данных для 70, 80, 90 и 100 °С. Это вероятно происходит потому, что молекулярная система ближе к ее структурному равновесию, поскольку T_g этой конкретной эпоксидной системы находится около 100 °С. Подобную тенденцию наблюдали Fraga et al. [17, 18, 82] и Barral et al. [16, 72] для других эпоксидных систем.

Фиктивная температура

Фиктивная температура T_f - температура, при которой структура стекла находится в равновесии [12], и которая, согласно рис. 3, по существу совпадает с T_g для стекла без старения. Когда прогрессирует физическое старение, T_f уменьшается. Если нет прямых измерений из кривых удельного объёма от температуры [58] или из кривых DSC [18, 59, 75, 81, 85, 87-90, 92, 93], то T_f можно определять из релаксации энтальпии [15, 17, 103], используя:

$$T_f(T_a, t_a) \approx T_g - \frac{\Delta h}{\Delta c_p} \quad (33)$$

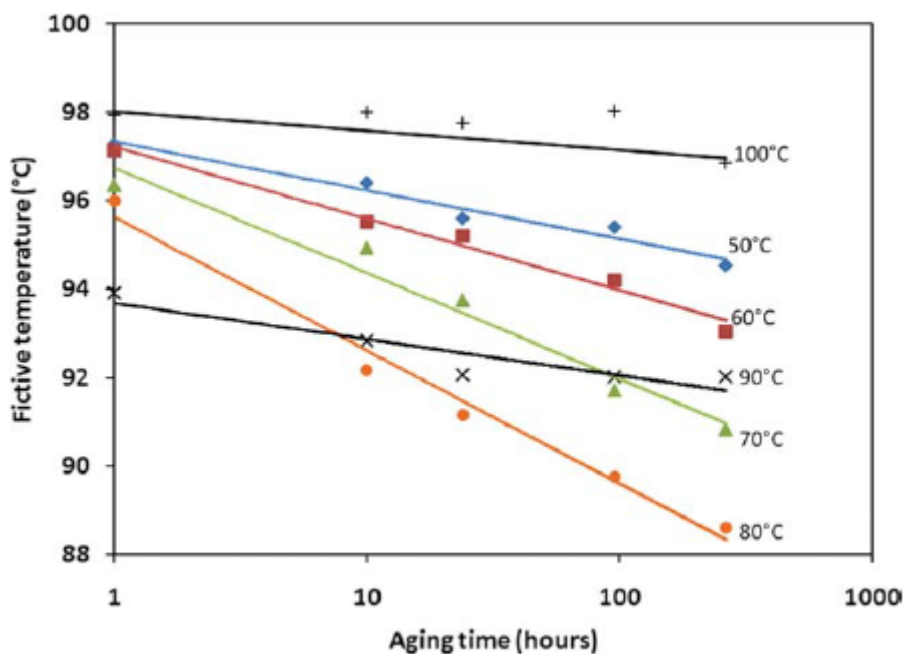


Рис. 18 Фиктивная температура от времени старения для разных температур старения для DGEBA/МТНРА. Данные получены от Montserrat [15].

Montserrat [15] использовал ур.33 для определения T_f для эпоксидной смолы DGEBA/МГНРА ($T_g = 100$ °С) как функции T_a и t_a (рис. 18). Данные на этом рисунке указывают, что с ростом времени старения T_f уменьшается для всех шести температур тестирования старения. Данные также указывают, что T_f чувствительна к температуре старения. Обычно T_f уменьшается, когда температура старения уменьшается до тех пор, пока температура старения не приблизится к T_g . Наибольшие сокращения в T_f происходят при 80 °С. Для более высоких температур старения (90 и 100 °С) T_f имеет тенденцию роста. Такое поведение возникает, вероятно, из-за неспособности молекулярной сетки релаксировать при приближении к температуре T_g . Подобные тенденции наблюдали Plazek и Frund [93] и Fraga et al. [17].

Плотность перекрестной сшивки

Первостепенное различие в молекулярной структуре термопластичных и термоотверждаемых материалов - присутствие ковалентной сшивки в отвержденных материалах. Это различие, главным образом, ответственно за отклонения, обычно наблюдаемые в объемном поведении старения между этими двумя типами полимера. Поскольку цикл отверждения эпоксидов может иметь существенное влияние на плотность сшивки (также известный как степень отверждения или степень преобразования), из этого следует, что цикл отверждения может также иметь существенное влияние на поведение старения эпоксидов. Когда протекает процесс перекрестной сшивки, то полная плотность сетки эпоксидов возрастает, а топографии сетки становится установленной необратимо. Это может, в конечном счете, привести к существенным остаточным стрессам в композитных материалах на основе эпоксидов и к стесненным структурам эпоксидов [104-107]. Из-за перекрестной сшивки крупномасштабные конформационные изменения, которые могут происходить при старении термопластов, больше не могут произойти после того, как произошла в существенном количестве перекрестная сшивка.

Большинство исследований, цитируемых здесь, вовлекали процесс отверждения, который тщательно контролировали, максимизируя плотность сшивки и минимизируя остаточный стресс. Однако некоторые исследователи изучали влияние истории с неполным отверждением на термомеханический отклик эпоксидов [108-113]. Simon et al. [112] продемонстрировали, что принцип суперпозиции время-конверсия можно использовать для успешного предсказания развития вязкоупругих свойств эпоксидов в ходе процесса отверждения. Точно так же Adolf и сотр. [108-111] развивали метод суперпозиции вязкоупругих функций при различных степенях отверждения. Хотя исследования, такие как эти, подчеркивают влияние плотности сшивки на термомеханический отклик

эпоксидов, они прямо не были адресованы влиянию поведения старения на плотность сшивки.

Lee и McKenna [61] исследовали применимость принципа суперпозиции время-старение-температура-конверсия для описания влияния плотности сшивки на поведение физического старения эпоксидов. Сравнивая времена релаксации для двух систем эпоксидов DGEBA/PPO с различными степенями перекрестной сшивки, они показали, что для постоянного времени старения релаксационный модуль сдвигается к более длительным временам (фактор сдвига a_x) при повышенной доле перекрестной сшивке (рис. 19).

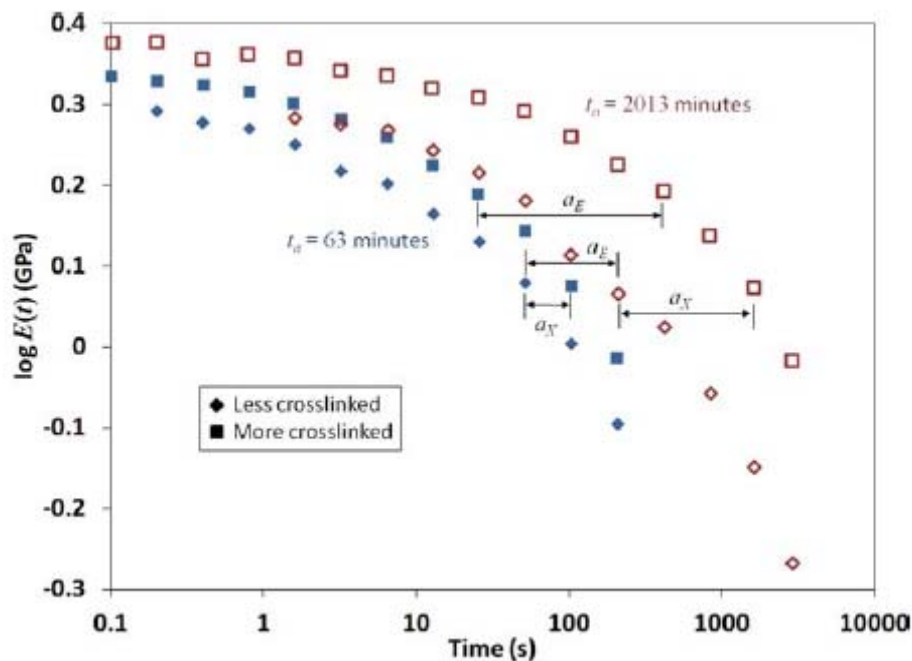


Рис. 19 Релаксационный модуль от времени для систем DGEBA/PPO с двумя различными уровнями старения (заполненные метки: 63 мин, открытые метки: 2013 мин) и с двумя различными плотностями сшивки. Данные получены от Lee и McKenna [61].

Кроме того, из данных на рис. 19 ясно, что, когда время старения увеличивается, то фактор сдвига a_x также увеличивается. Эти результаты демонстрируют большое влияние плотности сшивки на поведение старения эпоксидов.

Влияние плотности сшивки на физическое старение эпоксидных смол также было исследовано несколькими другими авторами [19, 47, 56, 61, 75, 92, 93, 95]. Обычно исследования демонстрировали, что, когда плотность сшивки в эпоксидных смолах уменьшается, то уменьшаются температуры эндотермических пиков [47, 56, 92, 95], уменьшается T_f [59, 93], увеличивается скорость релаксации энтальпии [92], увеличиваются полные энтальпии релаксации [47], а время, требуемое для достижения структурного равновесия t^* , уменьшается [19, 61]. Эти наблюдения можно объяснить увеличением числа молекулярных перегруппировок, ко-

торые доступны для снижения уровня сшивки. Поскольку больше есть доступных молекулярных движений, то способность эпоксида уменьшать свой свободный объём и конформационную энтальпию через релаксацию увеличивается. Эти тенденции не только выдвигают на первый план влияние различных уровней перекрестной сшивки в эпоксидах, но они также подчеркивают различие между поведением физического старения в термопластиках и термоотверждаемых материалах. В термопластиках молекулярная структура может приспособиться к относительно большому уровню молекулярных конформационных изменений, тогда как в термоотверждаемых материалах топография сетки, которая диктуется циклом отверждения, уменьшает уровень молекулярных конформационных изменений, которые происходят в ходе старения. На эту тему Montserrat et al. [15] исследовали влияние длин сшивок на физическое старение эпоксида, используя DSC. Они заметили, что, когда длины сшивок уменьшались, тогда релаксационные процессы становились все более кооперативными, таким образом, повышая эффекты физического старения.

Влажность и поглощение растворителя

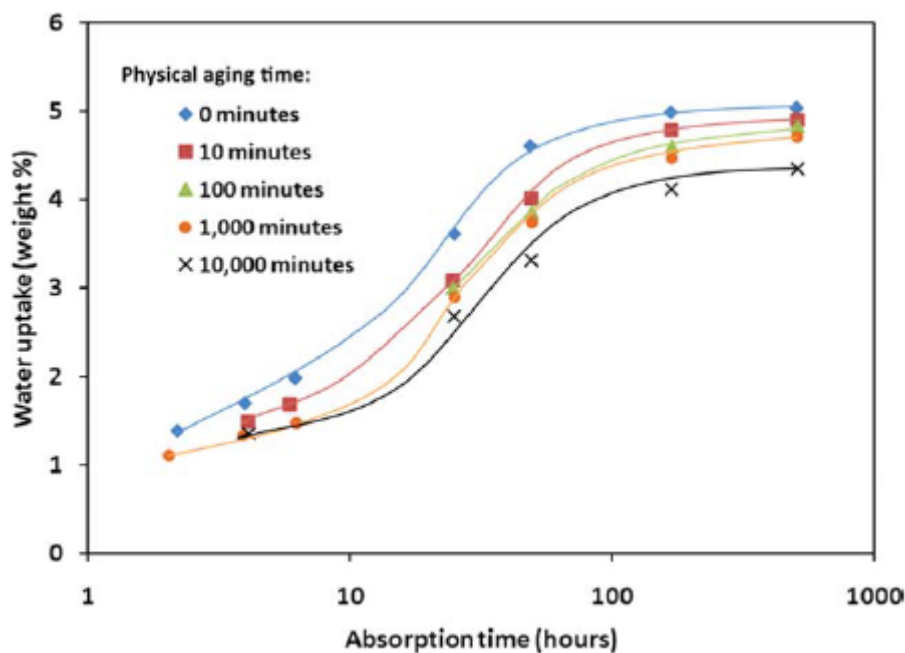


Рис. 20 Проценты увеличения веса эпоксида TGDDM/DDS от поглощения влаги. Данные получены от Kong [25].

Влияние физического старения на характеристики поглощения эпоксидами было исследовано ограниченным числом исследований. Liu et al. [79] коррелировали скорости релаксации энтальпии с коэффициентами диффузии воды для четырех различных эпоксидных систем. Обычно они наблюдали увеличение коэффициентов диффузии для эпоксидов с ростом скоростей релаксации энтальпии. Объяснение этой тенденции состояло в том, что стеклообразные

полимеры, которые имеют больше подвижность (из-за большего свободного объёма), чтобы приспособлять свои конформации сегментов к релаксации с более высокой скоростью, более доступны для транспортировки воды в процессе физического старения. Kong [25] измерял уменьшение влагосодержания эпоксидной системы TGDDM/DDS, подвергаемой возрастающим уровням физического старения (рис. 20). Точно так же Kong et al. [49] сообщали об уменьшении поглощения растворителя (метилэтилкетона) для возрастающих времен физического старения. Эти наблюдения объяснялись сокращением свободного объёма в ходе процесса физического старения, что уменьшало общую величину объёма в сетке, в котором могла бы происходить транспортировка воды.

Из этих исследований ясно, что присутствие относительно высоких количеств свободного объёма приводит к большей диффузии частиц жидкостей. Когда свободный объём уменьшается в ходе процесса физического старения, эпоксид может удерживать все меньшие количества жидкости. Первоначально эпоксид может иметь относительно высокое количество свободного объёма, что приводит к высокой скорости релаксации энтальпии и скорости поглощения. Когда свободный объём (и, таким образом, удельное энтальпия) уменьшается, то уменьшаются скорости релаксации энтальпии, и эпоксид может удерживать всё меньше жидкости в своей молекулярной суперструктуре.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ФИЗИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ

Ясно, что наложение стресса к стареющему эпоксиду может иметь существенное воздействие на отклик материала. Влияния наложенного стресса, который ниже и выше, чем предел текучести, на состояние физически стареющего эпоксиды обсуждается в этой главе.

Большие нагрузки ниже предела текучести (субвыходные нагрузки) вблизи T_g

Для приложенных нагрузок, которые являются относительно большими, но все же меньше, чем предел текучести, значительное число дебатов имеет место вокруг концепции механического омоложения [22, 24], то есть, стирание старения, связанного с приложенной нагрузкой.

Struik [10] первым предложил концепцию механического омоложения в ответ на наблюдаемое сокращение времен релаксации аморфных стекол, подвергаемых большим стрессам. Этот эффект был впоследствии подтвержден для эпоксидов [62]. Рис. 21 показывает отклик стареющего фактора сдвига в тестах сползания для образцов эпоксиды DGEBA/PPG, подвергаемых диапазону периодически прикладываемых растягивающих нагрузок. Из этого рисунка ясно, что, когда прикладываемая нагрузка увеличивается, то стареющая скорость сдвига μ уменьшается. Для результатов, типа этого, Struik предполо-

жил, что большие механические деформации вызывали крупномасштабное движение сегментов, которое, в свою очередь, создавало больше свободного объёма, независимо от природы деформации (растяжение, сжатие, сдвиг, и т.д.), таким образом, частично стирая историю физического старения материала. Поскольку Struik определял физическое старение строго в терминах свободного объёма [24], то он пришел к выводу, что большие механические деформации вызывали омоложение стекла.

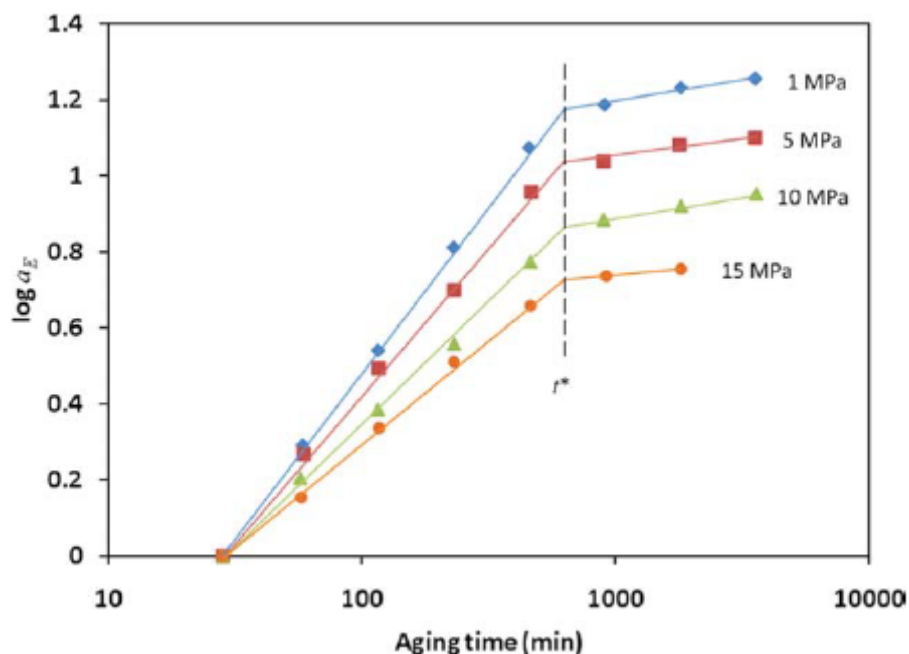


Рис. 21 Фактор сдвига от времени старения для эпоксида DGEBA/PPO с различными уровнями приложенного стресса. Данные получены от Lee и McKenna [62].

McKenna и сотр. использовали ряд тщательных экспериментов, чтобы продемонстрировать, что большие деформации необязательно стирают предшествующее старение [19, 22, 23, 62, 65, 114]. Lee и McKenna [62] продемонстрировали с тестами растягивающего сползания, что эпоксид, подвергаемый различным уровням стресса между 1 и 15 МПа имеет не только уменьшающееся значение μ для возрастающих значений приложенного стресса, но также проявляет постоянное значение t^* (рис. 21). Тот факт, что t^* не изменяется с уровнем стресса, показывает, что, несмотря на уровень прикладываемого стресса, структура достигает равновесия в согласованное время старения. Поэтому, структурное состояние эпоксиды не обязательно зависит напрямую от величины приложенного стресса, и, таким образом, Lee и McKenna [62] утверждают, что омоложения не происходит, когда приложены большие значения стресса, хотя и ниже предела текучести.

McKenna и сотр. провели также ряд экспериментов, используя торсионную дилатометрию [23]. Эта испытательная конфигурация позволяла одновремен-

ное измерение приложенной нагрузки и объёма для различных уровней периодически прикладываемой сдвиговой деформации. Рис. 22 показывает объёмную релаксацию эпоксида DGEBA/PPG, подвергаемого двум различным значениям периодических сдвиговых деформаций. Два типа восстановления объёма показаны на рисунке: восстановление, связанное с физическим старением после остывания от температур выше T_g с почти нулевым уровнем приложенного сдвигового стресса, и восстановление, связанное с приложенными большими периодическими сдвиговыми деформациями. Данные на этом рисунке показывают, что периодическая деформация вызывает мгновенное увеличение объёма, которое всегда релаксирует обратно к отклику, наблюдаемому в этом же образце с небольшой прикладываемой деформацией. Поэтому величина приложенной сдвиговой деформации не имела никакого влияния на восстановление объёма эпоксидов, таким образом, никак не влияла на состояние физического старения.

Lee и McKenna [62] предполагали, что наблюдаемое изменение в μ происходит из-за изменений в структуре сопровождающих восстановление объёма, которые влияют на нелинейный вязкоупругий отклик для различных уровней стресса. Waldron et al. [114] использовал нелинейный вязкоупругий аддитивный закон, чтобы показать, что в большинстве случаев поведение, приписанное механическому омоложению эпоксидов, подвергаемых субвыходным нагрузкам, происходит, наиболее вероятно, из-за эффектов памяти в нелинейных вязкоупругих материалах, а не из-за сильного взаимодействия между большими нагрузками и термодинамическим состоянием эпоксидов. Изменения в μ , которые являются подобными наблюдаемым Lee и McKenna [62], наблюдались при молекулярном моделировании простых стеклянных систем при субвыходных стрессовых нагрузках [115]. Соответствующие авторы прокомментировали, что уменьшение μ происходит из-за механического омоложения, вопреки вышеупомянутой интерпретации Lee и McKenna [62].

Более широкое определение физического старения и омоложения можно использовать, чтобы интерпретировать тип результатов, представленных здесь. Тогда как Struik определял физическое старение и омоложение строго в терминах свободного объёма [24], McKenna выдвигал более широкое определение омоложения, утверждая, что омоложение “подталкивает стекло к состоянию более раннего остывания или стирает предшествующее старение” [22]. Oyanguren et al. [42] определяли омоложение как “увеличение удельной энтальпии и соответствующее увеличение удельного объёма стекла”.

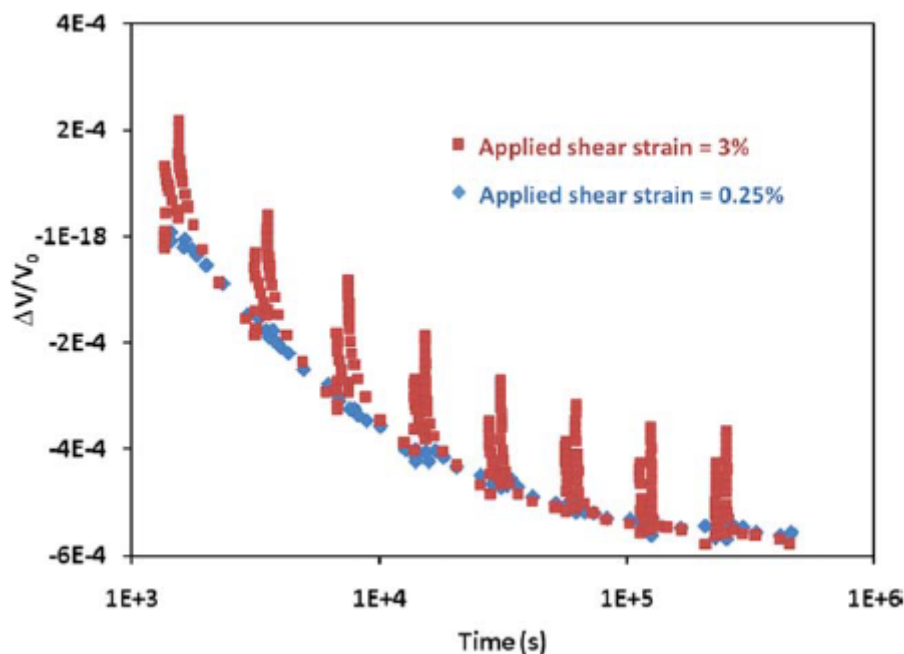


Рис. 22 Восстановление объёма для эпоксида DGEBA/PPG с двумя различными уровнями прикладываемой сдвиговой деформации. Данные получены от Santore et al. [23].

Последние два определения не ограничивают структурные изменения, связанные с физическим старением и омоложением, которые связывались только со свободным объемом. Широкое определение открывает возможность других физических механизмов внести свой вклад в наблюдаемое поведение. В частности, конформационные изменения при постоянном объёме (обсужденные выше) могут релаксировать удельную энтальпию стекла, но все же не имеют никакой опоры на наблюдаемый удельный объём. Поэтому структурное состояние стекла может все еще идти к равновесию (или, по крайней мере, сохраняться в состоянии постоянной энтальпии), даже если наложены временные или долгосрочные изменения удельного объема (вызванные большими субвыходными деформациями). Это объяснение могло бы частично оправдать наблюдаемое поведение стекол, подвергаемых большим субвыходными нагрузками. Oyanguren et al. [42] показали, что большие субвыходные сжимающие нагрузки не устраняли характерного эндотермического пика энтальпии в DSC-измерениях эпоксида, таким образом, указывая, что молекулярная структура основы не зависит значительно от нагрузки.

Важно отметить, что некоторые авторы [116-118] сообщали о появлении сверх-старения стекол, то есть, ускоренного физического старения стекла при малых приложенных механических нагрузках. Точно так же концепция импозии наблюдалась Colucci et al. [119] для поликарбонатов, в которых старение ускорялось большими субвыходными деформациями. Поскольку нет никаких

сообщений о наблюдении такого поведения для эпоксидных систем, то оно не будет далее обсуждаться в этом обзоре.

Нагрузки выше предела текучести (поствыходные нагрузки)

Хотя есть некоторые споры по механическому омоложению при субвыходных нагрузках в эпоксидах, есть также споры по очевидному механическому омоложению с поствыходными нагрузками. Несколько исследований привели доказательство механического омоложения в поствыходном режиме. Oyanguren et al. [42] состаривали двух различные эпоксидные смолы и продемонстрировали, что характерный эндотермический пик релаксации энтальпии оказывался стертым после подвергания эпоксидов сжимающим нагрузкам в точке предела текучести. Очевидное омоложение сопровождалось увеличением удельного объёма, что указывало на возможность увеличения величины свободного объёма в эпоксидах при механической нагрузке. Эти авторы утверждали, что их наблюдения указывали на явный случай механического омоложения в термодинамическом смысле. Kawakami et al. [54] сообщали о сокращении во времени стрессовой релаксации, когда накладывались большие сдвиговые деформации (4 %) к образцам в торсионных тестах, что указывает на аннулирование типичного отклика старения. Используя молекулярные модели для упрощенного бинарного стекла, Utz et al. [120] моделировали аннулирование старения при наложении поствыходных нагрузок.

Хотя эти исследования демонстрируют очевидное механическое омоложение при приложении поствыходных нагрузок, McKenna [22] рассуждал, что даже при этом возможно, что механическое омоложение происходит в этих условиях, когда вероятно, что наблюдаемый отклик материала фактически происходит из-за фазового преобразования, вызванного текучестью. Этот вывод был поддержан Kawakami et al. [55], которые предполагали, что поствыходные усилия вызывали структурные изменения в эпоксидном материале, подвергнутом различным уровням сдвига. Кроме того, этот вывод был подкреплён молекулярным моделированием простых стеклянных систем, Lacks и сотр. [121, 122]. Они заметили, что состояния, произведенные механическими деформациями, напоминают состояния менее состаренных систем; однако, неидентичные с теми состояниями. Поэтому, они заключали, что механические деформации не вызывают прямого омоложения материала для поствыходных нагрузок.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Большинство исследований, цитируемых в этом обзоре, охватывает эпоксидной смолы без примесей. Были и многочисленные исследования физического старения эпоксидных композитов, эпоксидных сополимеров и модифици-

рованных каучуком эпоксидов. Результаты этих исследований суммированы в этой главе.

Эпоксидные композиты

Главное структурное приложение эпоксидных смол состоит в укрепленных волокнами композитах. Длинная геометрия волокон предусматривает исключительный по величине нагрузок переход от относительно хрупкой матрицы эпоксиды к жесткому и прочному укреплению. Поскольку обязательно, чтобы передача нагрузки была поддержана в течение срока службы композита, то есть значительный интерес к физическому старению этих материалов. Несколько исследований проводилось по физическому старению волокнистых эпоксидных композитов [25, 44, 45, 49, 86, 123, 124]. Обычно эти исследования показывают, что материальный отклик композита к физическому старению подобен соответствующему отклику чистой эпоксидной смолы. Присутствие стеклянных или углеродных волокон имеет небольшое влияние на характеристики физического старения. Также ясно, что физическое старение имеет небольшое влияние на прочность контакта волокно/эпоксид [124], что указывает на то, что физическое старение не изменяет характеристики передачи нагрузки укрепленных волокнами композитов.

Укрепленные частицами композиты - рентабельная альтернатива укрепленным волокнами композитам. Их обычно легче изготовить; однако, они обычно не имеют той же самой величины твердости и повышения прочности, которые имеют композиты с волокном. Ограниченное число исследований изучали влияние укрепляющих частиц на характеристики физического старения в эпоксидных композитах. Lu и Nutt [90] использовали DSC анализ, чтобы продемонстрировать, что по сравнению с чистыми эпоксидными смолами, органично модифицированные слоистыми силикатами эпоксидные нанокомпозиты, показывают более медленные скорости релаксации полной энтальпии и более широкие распределения времен релаксации. Взаимодействие молекул полимера со слоями силиката считалось объяснением этой замедленной релаксации. Fraga et al. [18] сравнивали DSC отклик для эпоксидных систем с наполнителем CaCO_3 и без него. Они наблюдали тонкие различия между заполненными и незаполненными системами.

Эпоксидные сополимеры и упрочнение резины

Эпоксидные смолы часто модифицируют через добавление малых, мягких частиц второй фазы или молекулярными группами. Это смешивание эпоксидных смол может привести к диапазону более желательных свойств, напр., повышение стойкости к хрупкости - с добавлением малых частиц каучука/термопластика и улучшение обрабатываемости композита - с добавлением реактивных разбавителей. Многочисленные исследования фокусировались на физическом старении эпоксидных смесей, в частности, эпоксидов, смешанных с кар-

боксил-терминированными сополимерами акрилонитрил-бутадиен (СТВН) [49, 50, 53, 63, 95, 97], с сополимером акрилонитрил-бутадиен-стирол [88], с поли(эфирсульфоном) (PES) [83, 91, 94, 100], PPO [49], с диамино-тетрафункциональным [49], с полиэфиримидом (PEI) [82] и с алифатическим диглицидиловым эфиром [99].

Результаты этих исследований резко отличаются для различных сополимеров. Например, тогда как Morancho и Salla [97], Ramirez et al. [88] и Cortes et al. [99] продемонстрировали, что эпоксидные смолы, смешанные с различными модификаторами, показали уменьшенные энергии активации E_h по сравнению с чистой эпоксидной смолой; Fraga et al. [82] сообщали о росте E_h при добавлении PEI к эпоксидной смоле. Fraga et al. [82] сообщали также об уменьшении температуры эндотермического пика с добавлением PEI, Ophir et al. [53] не сообщали ни о каком изменении с добавлением СТВН, а Morancho и Salla [95] сообщали об увеличении с добавлением СТВН. Эти различия в наблюдаемом поведении демонстрируют высокую чувствительность отклика физического старения для смешанных эпоксидных смол к удельным молекулярным взаимодействиям, которые происходят для каждого типа сополимера и условий, при которых они комбинировались. Фактически, несколько исследований [49, 53, 83, 91, 94] заключили, что, когда разделение фаз происходит в смеси эпоксиды, то энтальпия восстанавливается в манере, подобной для чистой эпоксидной смолы. Когда разделение фаз мало, энтальпия восстанавливается в манере, отличной от чистой эпоксидной смолы.

Хотя интуитивно кажется, что просто присутствие упругого каучука не влияет на вязкоупругий отклик эпоксиды, Lee и McKenna [63] нашли, что укрепленные каучуком эпоксиды не показывают временной суперпозиции время-старение для релаксации стресса, даже при том, что они действительно проявляют суперпозицию для сползания. Хотя авторы не смогли обеспечить определенного физического объяснения такого поведения, они предложили многочисленные возможные объяснения.

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИ СОСТАВЛЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Несмотря на большой объем исследований, проводимых по экспериментальным характеристикам физического старения в материалах эпоксидной смолы и композитах, было относительно немного исследований, проводимых по моделированию физического старения. Несколько исследований было выполнено по моделированию на молекулярном уровне упрощенных стеклообразных молекулярных структур [115-118, 120, 122, 125, 126].

Хотя эти молекулярные моделирования напрямую не моделировали специфическую молекулярную структуру эпоксидов, они обеспечили понимание по-

ведения на молекулярном уровне для стеклообразных материалов, которые подвергаются физическому старению.

Также интересными являются две техники моделирования на основе континуума, которые были применены конкретно к материалам на основе эпоксидов. Leveque et al. [45] сконструировали технику мультимасштабного моделирования для предсказания зависимых от времени механических откликов полимерных композитов. Модель была охарактеризована, используя данные, полученные из экспериментов на углеродных композитах волокно/эпоксид. На самом низком масштабе длины (микроуровень) локальные стрессы определялись, используя анализ с преобразованием поля [127], который включает локальную геометрию и стрессы на глобальном уровне. В результате, поведение составляющих материалов (нелинейная вязкоупругая матрица и упругое упрочнение волокном), которое зависит от локального стресса, может быть прямо определено. Как только свойства составляющих материалов становятся известными, тогда отклик слоя композита определяется через стандартные методы микромеханики [128]. Механические свойства слоя затем используются, чтобы определять полное поведение композитной панели через теорию ламинированных пластин [128]. Эта модель последовательно используется, чтобы предсказывать напряжения при деформациях сползания пластин. Предсказания сравнивали с экспериментальными результатами, и наблюдалось превосходное согласие.

Дроздов [129] развивал технику моделирования на основе континуума, чтобы установить составляющие соотношения для линейного вязкоупругого отклика и для физического старения полимеров. Модель основана на теории кооперативной релаксации, в которой пространственным областям в полимере позволено перестраиваться индивидуально [130]. В результате, эта модель способна предсказывать отклики напряжение-деформация для полимера и изменения в T_f . Этот подход был применен для моделирования одноосной деформации эпоксида, и справедливое согласование было продемонстрировано с экспериментальными данными.

ХИМИЧЕСКОЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ

В дополнение к исследованиям физического старения, выполненным на эпоксидах, которые описаны здесь, были проведены многочисленные исследования химического и гидротермального старения эпоксидов [1, 2, 45, 46, 60, 66, 69, 77, 86, 131-133]. Обзор химического и гидротермального старения термостойких материалов вообще был дан Gates [134]. Хотя этот обзор фокусировался на физическом старении эпоксидов, как всесторонний обзор химического и гидротермального старения в эпоксидах потребовался бы ещё один обширный обзор, важно было вкратце обсудить основные молекулярные меха-

низмы, которые происходят с этими типами старения, чтобы подчеркнуть их важность для развития и конструирования эпоксидов для технических приложений.

Подвергание эпоксидных смол к повышенным температурам гораздо выше T_g и богатым кислородом окружающим средам часто приводит к термо-окислительной деградации эпоксидов. Таким образом, химическая структура перекрестно сшитого эпоксида ломается в ходе этого подвергания, отчасти из-за реакции молекул O_2 со структурой полимера на основе углерода. Термо-окислительная деградация приводит к четырем главным наблюдениям: во-первых, начальные потери веса полимеров в ходе этого подвергания происходят, главным образом, из-за потерь влаги и остаточных летучих веществ. Однако после многих часов обработки вес образца стабилизируется, и какие-либо дополнительные потери веса будут показателем производства газообразных побочных продуктов. Во вторых, заметные изменения в цвете, поверхностной текстуре и плотности трещин могут быть показателями термо-окислительной деградации. В-третьих, увеличение T_g часто наблюдаются в ходе термо-окислительного старения, и это частично обусловлено дальнейшей перекрестной сшивкой сетки. Наконец, увеличение вязкости разрушения часто наблюдается для длительных термо-окислительных обработках из-за деградации цепи, которая эффективно придает пластичность смоле, то есть, равномерно распределяет дефектные участки внутри материала, так что всё больший объём материала может поглощать энергию. Подобные наблюдения обычно делаются для термоотверждаемых материалов, подвергаемых повышенным температурам при отсутствии кислорода; однако, величина изменений уменьшается для данного времени обработки.

Гидротермальное старение в полимерах происходит из-за диффузии воды в смолу, приводящей к возможной пластификации сетки. Есть три наблюдения, связанных с этим типом старения. Во-первых, наблюдается существенное увеличение веса из-за захвата влаги, пропорциональное относительной влажности. Во вторых, увеличение плотности микротрещин может наблюдаться с увеличением числа циклов обработки. В-третьих, изменения в сопротивлении развитию трещин и увеличение внутреннего стресса часто наблюдаются с продолжительным гидротермальным старением.

РЕЗЮМЕ

Этот обзор обсудил основополагающие и фундаментальные концепции, связанные с физическим старением эпоксидных смол и эпоксидных композитов. Из многочисленных исследований, которые были рассмотрены здесь, ясно, что физическое старение вовлекает одновременное сокращение свободного объёма и конформационные изменения перекрестно сшитой молекулярной структуры,

которая подвергается суб- T_g температурам продолжительные промежутки времени. Изменения в молекулярной структуре приводят к откликам на объемном уровне эпоксидов. В частности, на механические, термодинамические и физические свойства эпоксидных смол они влияют в той манере, которая значительно изменяет полный отклик этих материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы с благодарностью выражают признательность NASA - Aircraft Aging and Durability Project (Grant NNX07AU58A) и Air Force Office of Scientific Research согласно Low Density Materials Program (Grant FA9550-09-1-0375).

Авторы также хотели бы поблагодарить Greg McKenna за его полезное участие и Tom Gates за побуждение нашего интереса к этой теме.

ССЫЛКИ И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Tian, W. D.; Hodgkin, J. J. *Appl. Polym. Sci.* 2010, 115, 2981-2985.
2. Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. J. *Appl. Polym. Sci.* 2010, 115, 901-910.
3. Kumosa, M. *Key Eng. Mater.* 2006, 324, 663-666.
4. *Ageing of Composites*; Martin, R., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2008.
5. Bauwens, J. C. In *Failure of Plastics*; Brostow, W.; Corneliusen, R. D., Eds.; Hanser Publishers: New York, 1986.
6. *Ageing and the Glass Transition*; Henkel, M.; Pleimling, M.; Sanctuary, R., Eds.; Springer: New York, 2007.
7. Hutchinson, J. M. *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20, 703-760.
8. Hutchinson, J. M. In *Physics of Glassy Polymers*; Haward, R. N.; Young, R. J., Eds.; Chapman & Hall: New York, 1997.
9. McKenna, G. B. *Comput. Mater. Sci.* 1995, 4, 349-360.
10. Struik, L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*; Elsevier: New York, 1978.
11. Struik, L. C. E. In *Failure of Plastics*; Brostow, W.; Corneliusen, R. D., Eds.; Hanser Publishers: New York, 1986.
12. Tool, A. Q. *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 29, 240-253.
13. Brinson, L. C.; Gates, T. S. *Int. J. Solids Struct.* 1995, 32, 827-846.
14. Lin, Y. G.; Sautereau, H.; Pascault, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, 32, 4595-4605.
15. Montserrat, S. J. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1994, 32, 509-522.
16. Barral, L.; Cano, J.; Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Abad, M. J.; Ramirez, C. *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 403-411.

17. Fraga, F.; Castro-Diaz, C; Rodriguez-Nunez, E.; Martinez-Ageitos, J. M. *Polymer* 2003, 44, 5779-5784.
- 18 Fraga, F.; Lopez, M.; Tellini, V. H. S.; Rodriguez-Nunez, E.; Martinez-Ageitos, J. M.; Miragaya, J. J. *Appl. Polym. Sci.* 2009, 113, 2456-2461.
19. Lee, A.; McKenna, G. B. *Polym. Eng. Sci.* 1990, 30, 431-435.
20. Lee, J. K.; Hwang, J. Y. *Polym. J.* 2003, 35, 191-196.
21. Lee, J. K.; Hwang, J. Y.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 396-404.
22. McKenna, G. B. *J. Phys.: Condens. Matter* 2003, 15, S737-S763.
23. Santore, M. M.; Duran, R. S.; McKenna, G. B. *Polymer* 1991, 32, 2377-2381.
24. Struik, L. C. E. *Polymer* 1997, 38, 4053-4057.
25. Kong, E. S. W. *Adv. Polym. Sci.* 1986, 80, 125-171.
26. Maddox, S. L.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64, 55-67.
27. Wisanrakkit, G.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 2465-2481.
28. Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. *Polym. Commun.* 1986, 27, 258-260.
29. McKenna, G. B. In *Comprehensive Polymer Science 2*; Booth, C; Price, C, Eds.; Pergamon: Oxford, UK, 1989.
30. Kovacs, A. J. *Adv. Polym. Sci.* 1963, 3, 394-507.
31. Ramos, A. R.; Hutchinson, J. M.; Kovacs, A. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1984, 22, 1655-1696.
32. Kovacs, A. J.; Hutchinson, J. M. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1979, 17, 2031-2058.
33. Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. *Macromolecules* 1989, 22, 2312-2317.
34. Kohlrausch, R. *Poggendorf's Ann. Phys.* 1954, 91, 179-214.
35. Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66, 80-85.
36. Petrie, S. E. B. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.* 1972, 10, 1255-1272.
37. Kovacs, A. J.; Aklonis, J. J.; Hutchinson, J. M.; Ramos, A. R. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1979, 17, 1097-1162.
38. Moynihan, C. T.; Eastal, A. J.; Debolt, M. A.; Tucker, J. J. *Am. Ceram. Soc.* 1976, 59, 12-16.
39. Tool, A. Q. *J. Am. Ceram. Soc.* 1946, 29, 240-253.
40. Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1971, 54, 491-498.
41. McKenna, G. B.; Simon, S. L. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*; Cheng, S. Z. D., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2002.
42. Oyanguren, P. A.; Vallo, C. I.; Frontini, P. M.; Williams, R. J. *J. Polymer* 1994, 35, 5279-5282.
43. Chang, T. D.; Brittain, J. O. *Polym. Eng. Sci.* 1982, 22, 1221-1227.
44. Hu, H. W. *J. Mech.* 2007, 23, 245-252.
45. Leveque, D.; Schieffer, A.; Mavel, A.; Maire, J. F. *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 395-401.
46. Shi, X. D.; Fernando, B. M. D.; Croll, S. G. *J. Coat. Technol. Res.* 2008, 5, 299-309.
47. Cook, W. D.; Mehrabi, M.; Edward, G. H. *Polymer* 1999, 40, 1209-1218.

48. G'Sell, C; McKenna, G. B. *Polymer* 1992, 33, 2103-2113.
49. Kong, E. S. W.; Wilkes, G. L; McGrath, J. E.; Banthia, A. K.; Mohajer, Y.; Tant, M. R. *Polym. Eng. Sci.* 1981, 21, 943-950.
50. Truong, V. T.; Ennis, B. C. *Polym. Eng. Sci.* 1991, 31, 548-557.
51. Aboulfaraj, M.; Gsell, C; Mangelinck, D.; McKenna, G. B. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 172, 615-621.
52. Ophir, Z.; Emerson, J. A.; Wilkes, G. L. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1978, 23, 371-371.
53. Ophir, Z. H.; Emerson, J. A.; Wilkes, G. L. *J. Appl. Phys.* 1978, 49, 5032-5038.
54. Kawakami, H.; Otsuki, R.; Nanzai, Y. *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 20-24.
55. Kawakami, H.; Souda, K.; Nanzai, Y. *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 630-634.
56. Kawakami, H.; Watanabe, M. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 2095-2100.
57. Chang, T. D.; Brittain, J. O. *Polym. Eng. Sci.* 1982, 22, 1228-1236.
58. Bero, C. A.; Plazek, D. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1991, 29, 39-47.
59. Choy, I. C; Plazek, D. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1986, 24, 1303-1320.
60. Croll, S. G.; Shi, X.; Femando, B. M. D. *Prog. Org. Coat.* 2008, 61, 136-144.
61. Lee, A.; McKenna, G. B. *Polymer* 1988, 29, 1812-1817.
62. Lee, A.; McKenna, G. B. *Polymer* 1990, 31, 423-430.
63. Lee, A.; McKenna, G. B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 1167-1174.
64. McKenna, G. B.; Leterrier, Y.; Schultheisz, C. R. *Polym. Eng. Sci.* 1995, 35, 403-410.
65. McKenna, G. B.; Santore, M. M.; Lee, A.; Duran, R. S. *J. Non-Cryst. Solids* 1991, 131, 497-504.
66. Alcoutlabi, M.; Briatico-Vangosa, F.; McKenna, G. B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2002, 40, 2050-2064.
67. Miyano, Y.; Nakada, M.; Kasamori, M.; Muki, R. *Mech. Time-Depend. Mater.* 2000, 4, 9-20.
68. Vleeshouwers, S.; Jamieson, A. M.; Simha, R. *Polym. Eng. Sci.* 1989, 29, 662-670.
69. Zheng, Y.; Priestley, R. D.; McKenna, G. B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2004, 42, 2107-2121.
70. Malvern, L. E. *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*; Prentice-Hall, Inc.: Upper Saddle River, NJ, 1969.
71. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; Wiley: New York, 1980.
72. Barral, L.; Cano, J.; Lopez, J.; Lopez-Bueno, I.; Nogueira, P.; Abad, M. J.; Ramirez, C. J. *Therm. Anal. Calorimetry* 2000, 60, 391-399.
73. Enns, J. B.; Gillham, J. K. *Adv. Chem. Ser.* 1983, 27-63.
74. Pang, K. P.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38, 2115-2130.
75. Plazek, D. J.; Choy, I. C. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1989, 27, 307-324.
76. Duran, R. S.; McKenna, G. B. *J. Rheol.* 1990, 34, 813-839.
77. Zheng, Y.; McKenna, G. B. *Macromolecules* 2003, 36, 2387-2396.

78. Wang, B.; Gong, W.; Liu, W. H.; Wang, Z. F.; Qi, N.; Li, X. W.; Liu, M. J.; Li, S. *J. Polymer* 2003, 44, 4047-4052.
79. Liu, M. J.; Ding, Y. F.; Wang, M. H.; Li, S. J.; Liu, W. H.; Wang, B. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 1135-1142.
80. Shmorhun, M.; Jamieson, A. M.; Simha, R. *Polymer* 1990, 31, 812-817.
81. Fraga, F.; Castro-Diaz, C.; Rodriguez-Nunez, E.; Martinez-Ageitos, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 2003-2008.
82. Fraga, F.; Payo, P.; Rodriguez-Nunez, E.; Martinez-Ageitos, J. M.; Castro-Diaz, C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 3931-3935.
83. Yu, T. L.; Chen, Y. S. *J. Polym. Res.-Taiwan* 2000, 7, 257-266.
84. Fraga, F.; Castro-Diaz, C.; Rodriguez-Nunez, E.; Martinez-Ageitos, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 1591-1595.
85. Montserrat, S.; Cortes, P.; Calventus, Y.; Hutchinson, J. M. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 456-468.
86. Stocchi, A.; Pellicano, A.; Rossi, J. P.; Bernal, C.; Montemartini, P. *Compos. Interfaces* 2006, 13, 685-697.
87. Montserrat, S.; Calventus, Y.; Hutchinson, J. M. *Prog. Org. Coat.* 2006, 55, 35-42.
88. Ramirez, C.; Abad, M. J.; Barral, L.; Cano, J.; Diez, F. J.; Lopez, J. J. *Therm. Anal. Calorimetry* 2002, 70, 85-92.
89. Ramirez, C.; Abad, M. J.; Cano, J.; Lopez, J.; Nogueira, P.; Barral, L. *Colloid Polym. Sci.* 2001, 279, 184-189.
90. Lu, H. B.; Nutt, S. *Macromolecules* 2003, 36, 4010-4016.
91. Jong, S. R.; Yu, T. L. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 87-94.
92. Hutchinson, J. M.; McCarthy, D.; Montserrat, S.; Cortes, P. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1996, 34, 229-239.
93. Plazek, D. J.; Frund, Z. N. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1990, 28, 431-448.
94. Jong, S. R.; Yu, T. L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1997, 35, 69-83.
95. Morancho, J. M.; Salla, J. M. *Polymer* 1999, 40, 2821-2828.
96. Tarifa, S.; Bouazizi, A. *J. Therm. Anal.* 1997, 48, 297-307.
97. Morancho, J. M.; Salla, J. M. *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 235, 596-599.
98. Montserrat, S.; Cortes, P.; Pappin, A. J.; Quah, K. H.; Hutch-inson, J. M. *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 172, 1017-1022.
99. Cortes, P.; Montserrat, S.; Hutchinson, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 17-25.
100. Breach, C. D.; Folkes, M. J.; Barton, J. M. *Polymer* 1992, 33, 3080-3082.
101. Bauwens-Crowet, C.; Bauwens, J. C. *Polymer* 1982, 23, 1599-1604.
102. Cowie, J. M. G.; Ferguson, R. *Macromolecules* 1989, 22, 2307-2312.
103. Perez, J.; Cavaille, J. Y.; Calleja, R. D.; Ribelles, J. L. G.; Pradas, M. M.; Greus, A. R. *Makromol. Chem.-Macromol. Chem. Phys.* 1991, 192, 2141-2161.
104. Alcoutlabi, M.; McKenna, G. B. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005, 17, R461-R524.
105. Merzlyakov, M.; McKenna, G. B.; Simon, S. L. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2006, 37, 585-591.

106. Prasatya, P.; McKenna, G. B.; Simon, S. L. *J. Comp. Mater.* 2001, 35, 826-848.
107. Alcoutlabi, M.; McKenna, G. B.; Simon, S. L. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 227-244.
108. Adolf, D.; Chambers, R. *Polymer* 1997, 38, 5481-5490.
109. Adolf, D.; Martin, J. E. *Macromolecules* 1990, 23, 3700-3704.
110. Adolf, D. B.; Martin, J. E.; Chambers, R. S.; Burchett, S. N.; Guess, T. R. *J. Mater. Res.* 1998, 13, 530-550.
111. Martin, J. E.; Adolf, D.; Wilcoxon, J. P. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61, 2620-2623.
112. Simon, S. L.; McKenna, G. B.; Sindt, O. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 76, 495-508.
113. Enns, J. B.; Gillham, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 2831-2846.
114. Waldron, W. K.; McKenna, G. B.; Santore, M. M. *J. Rheol.* 1995, 39, 471-497.
115. Warren, M.; Rottler, J. *Phys. Rev. E* 2007, 76, 9.
116. Rottler, J.; Robbins, M. O. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 4.
117. Rottler, J.; Warren, M. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* 2008, 161, 55-63.
118. Warren, M.; Rottler, J. *Phys. Rev. E* 2008, 78, 7.
119. Colucci, D. M.; O'Connell, P. A.; McKenna, G. B. *Polym. Eng. Sci.* 1997, 37, 1469-1474.
120. Utz, M.; Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 1471-1474.
121. Isner, B. A.; Lacks, D. J. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 4.
122. Lacks, D. J.; Osborne, M. J. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 4.
123. Issouпов, V.; Demont, P.; Lacabanne, C.; Startsev, O. V.; Viel, V.; Dinguirard, M. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 342-350.
124. Mendels, D. A.; Leterrier, Y.; Manson, J. A. E.; Nairn, J. A. *J. Compos. Mater.* 2002, 36, 1655-1676.
125. Warren, M.; Rottler, J. *EPL* 2009, 88, 58005.
126. Chen, K.; Schweizer, K. S. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 167802.
127. Dvorak, G. *Proc. R. Soc. London Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 1992, 437, 311-327.
128. Herakovich, C. T. *Mechanics of Fibrous Composites*; Wiley: New York, 1998.
129. Drozdov, A. D. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 1999, 7, 1045-1060.
130. Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 139-146.
131. Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 4291-4303.
132. Dao, B.; Hodgkin, J.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 3221-3232.
133. Dao, B.; Hodgkin, J. H.; Krstina, J.; Mardel, J.; Tian, W. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 4264-4276.
134. Gates, T. S. In *Ageing of Composites*; Martin, R., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, 2008.



Dr. Gregory Odegard является адъюнкт-профессором в Department of Mechanical Engineering-Engineering Mechanics в Мичиганском Технологическом Университете. Он обладатель премии Ferdinand P. Beer and E. Russell Johnston Jr. 2008 года. Получил награды Outstanding New Mechanics Educator Award и в 2011 г. Ralph R. Teetor Educational Award. Фокус интересов его исследований находится в области моделирования и разработки технических и биологических материалов. Он - Associate

Fellow для American Institute of Aeronautics and Astronautics.



Ananyo Bandyopadhyay является аспирантом по науке и инженерии материалов в Мичиганском Технологическом Университете. Его работа на соискание доктора философии - в области молекулярного моделирования эпоксидных полимеров и изучение эффектов старения на термомеханических свойствах этих полимеров. Он заработал звание Masters in Mechanical Engineering в Мичиганском Технол. Унив., звание Bachelors in Metallurgical Engineering в Kolkata, India. Его проект финансируется НАСА, и он уже опубликовал одну статью в журнале и представил свою работу на различных конференциях.

сирует НАСА, и он уже опубликовал одну статью в журнале и представил свою работу на различных конференциях.