

53

P-P

6161-

K78

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

Ю. Н. КРАСНОБОКИЙ

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ  
СМОЛЫ ЭД-5

/01.054 - молекулярная физика/

/Диссертация написана на русском языке/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев - 1971

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100313319

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики полимерных и дисперсных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, доцент В. П. ДУЩЕНКО.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор Д. Ф. Дейнега  
/Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР/.
2. Кандидат физико-математических наук, доцент В. Н. ОЛЕЙНИКОВ  
/Киевский технологический институт легкой промышленности/.

Ведущее предприятие:

Киевский ордена Ленина политехнический институт им. 50-летия Октябрьской революции /кафедра физики диэлектриков и полупроводников/.

Автореферат разослан " \_\_\_ " \_\_\_\_\_ 197\_\_ г.

Защита состоится " \_\_\_ " \_\_\_\_\_ 197\_\_ г.

на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького /Киев-50, ул. Пирогова, 9 ,  
Ученому секретарю Совета/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

53  
Крсс

Одной из важных задач современной молекулярной физики является изучение свойств нового класса веществ, которые в последние годы находят все более широкое применение во всех сферах человеческой деятельности - высокополимеров.

Развитие химии и технологии высокомолекулярных соединений дало технике ряд новых синтетических материалов, которые, благодаря целому комплексу совершенно новых, специфических свойств, с успехом заменяют известные природные материалы, а во многих случаях и превосходят их по ряду показателей. Сейчас нет такой отрасли народного хозяйства, где бы не применялись полимерные материалы, начиная от простых бытовых приборов и включая самолетостроение и космическую технику.

Применение полимеров и изделий из них, как правило, сопряжено с их эксплуатацией в определенных температурных условиях. Отсюда исходит одна из важнейших задач молекулярной физики полимеров - исследование теплофизических свойств высокомолекулярных соединений и установление связи между теплофизическими свойствами полимеров и их химическим составом и строением.

Несмотря на важность указанной проблемы, а также на то, что подобные исследования служат фундаментом для создания общей теории теплопроводности полимеров, исследований по определению теплофизических коэффициентов полимеров выполнено очень мало, а физическое истолкование теплофизических свойств этого класса веществ еще далеко от совершенства.

Такое положение объясняется тем, что макроскопические физические свойства полимеров занимают особое место в ряду свойств газов, жидкостей и твердых тел. Это особое место полимеров обусловлено отличиями в их индивидуальных особенностях по отношению

друг к другу, которое заключается в различии сил межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия. Последние же определяют характер подвижности молекулярных цепей, их сегментов, отдельных групп и боковых ответвлений, т.е. все те кинетические особенности макромолекул, которые характеризуются как природой самой полимерной цепи, так и существованием надмолекулярных структурных образований.

Поэтому для более широкого практического использования полимерных материалов в различных условиях, а также направленного изменения их свойств необходимо глубокое изучение всех форм теплового молекулярного движения в них.

Сейчас наметилась возможность изменять подвижность структурных элементов полимеров и таким образом регулировать их свойства путем введения в них различных наполнителей и пластификаторов.

Особенно широким диапазоном применения в самых различных отраслях народного хозяйства в настоящее время пользуются аморфные термореактивные полимеры и в частности эпоксидные смолы /ЭС/, а также наполненные и пластифицированные композиции на их основе. Практика применения эпоксидных композиций /ЭК/ в электропромышленности в качестве электроизоляции, в строительстве, машиностроении и других областях, показывает, что для более рационального их использования крайне необходимы сведения о теплофизических и диэлектрических свойствах таких систем.

Выше упоминалось, что различные физико-химические свойства полимеров определяются характером теплового движения макромолекулярных цепей. Однако в литературе исследований теплофизических и диэлектрических свойств полимеров с трехмерной струк-

турой с точки зрения изменения в них интенсивности теплового молекулярного движения выполнено крайне мало. В связи с этим в диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследование теплофизических и диэлектрических свойств ЭС в отвержденном состоянии.

2. Изучение влияния минеральных наполнителей на величину и характер зависимости от температуры теплофизических и диэлектрических параметров ЭК.

3. Изучение влияния различных пластификаторов на величину диэлектрических и теплофизических параметров ЭС и характер их изменения с температурой.

4. Исследование влияния наполнителей и пластификаторов на характер молекулярного движения в ЭС путем изучения изменения температур стеклования  $T_g$  композиций под влиянием различных концентраций названных ингредиентов.

Постановка таких исследований представляется важной с двух точек зрения: с одной стороны, изучение теплофизических и диэлектрических свойств дает важную информацию о характере молекулярного движения и о механизме теплопереноса в полимерах с трехмерной структурой, т.е. способствует решению указанной выше важной задачи молекулярной теплофизики полимеров; с другой — теплофизические и диэлектрические измерения дают конкретные сведения о поведении исследуемых ЭК в тепловых и электрических полях, т.е. имеют большое практическое приложение.

При решении поставленных задач в экспериментальной части работы нами использованы современные методы в области теплофизической и диэлектрической метрологии.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и общих выводов, изложенных на 153 страницах. Из них: 115 страниц машинописного текста, 77 рисунков, 1 таблица и перечень использованной литературы, состоящей из 172 наименований.

## I

В первой главе диссертации приведен анализ современного состояния вопроса о молекулярном движении и характере внутреннего теплопереноса в высокомолекулярных веществах. Проведен анализ современных представлений о характере взаимодействия полимеров с наполнителями. Дана краткая характеристика основных методов исследования молекулярной подвижности в полимерах. Показано, что все методы обладают избирательной способностью к явлениям различной природы, т. е., их возможности в исследовании молекулярного движения в полимерах определенным образом ограничены. В связи с этим указывается на необходимость проведения на современном этапе исследований свойств полимеров одновременно несколькими методами. Только сопоставление экспериментальных результатов, получаемых различными методами, позволяет отнести наблюдаемые изменения измеряемых величин к тем или иным формам теплового движения структурных элементов полимеров и избежать при этом ошибок в интерпретации опытных данных.

В связи с этим проведение параллельных исследований теплофизических и диэлектрических свойств ЭС и их композиций актуально с точки зрения важности проблемы всестороннего изучения теплового молекулярного движения в полимерах сеточного строения и соответствует современным требованиям к проведению научного эксперимента.

II

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части диссертации. В нее входит описание основных свойств ЭС и пластификаторов, методики выбора, очистки, фракционирования и других видов подготовки наполнителей, технологии приготовления образцов и методик измерения их теплофизических и диэлектрических свойств.

В качестве объекта исследования была взята ЭС ЭД-5 /молекулярная масса 460, число эпоксидных групп 2I,2% /.

Пластификация и модифицирование смолы ЭД-5 производилось соответственно дибутилфталатом /ДБФ/ и тиоколом марки НВБ-1.

В качестве наполнителей были выбраны следующие природные минералы: молотый кварцевый песок /размер частиц  $\sim 50$  мкм, плотность  $\rho = 2650$  кг/м<sup>3</sup>/, молотая слюда мусковит /  $\rho = 2760$  кг/м<sup>3</sup>/, выпускаемая для нужд кабельной промышленности; каолин Просяновского месторождения /  $\rho = 2600$  кг/м<sup>3</sup> /, тальк /  $\rho = 2600$  кг/м<sup>3</sup> / и пиррофиллит /  $\rho = 2800$  кг/м<sup>3</sup> /.

При выборе минеральных наполнителей для ЭС мы руководствовались следующими соображениями: возможность получения материала с высоким процентным содержанием основного вещества, возможность получения частиц указанных минералов различной дисперсности, различной формой частиц и некоторыми отличиями в природе поверхности, несколько отличными их теплофизическими и диэлектрическими свойствами, дешевой добычи и переработки, а также практической неисчерпаемостью природных запасов.

Совмещение компонентов проводилось в вакуумном смесителе. Приготовление наполненных и пластифицированных композиций производилось в следующем порядке: сначала в смолу вводился наполнитель, а затем ДБФ или тиокол. В конечном итоге это давало

возможность делать некоторые выводы о степени взаимодействия полимера с наполнителями и об эффективности влияния пластификаторов на это взаимодействие.

Все композиции отверждались полиэтиленполиамином /ПЭПА/ с расчета 10 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы.

Исследование температурных зависимостей теплофизических параметров проведено динамическими методами скоростных измерений. Измерение зависимостей  $C_p(T)$  проведено методом, разработанным Ю.П.Барским с сотрудниками и основанным на непрерывном линейном нагреве образца в чисто диатермических условиях. Измерение коэффициентов тепло- и температуропроводности  $\lambda(T)$  и  $\alpha(T)$  проведено методами, разработанными Е.С.Платуновым на основе теории регулярного режима второго рода.

Исследование температурных зависимостей диэлектрических параметров  $t_g$ ,  $\epsilon'$  и  $\rho$  ЭК проводилось на сконструированной нами специальной лабораторной установке. Эта установка в комплекте с другими серийными приборами /куметрами, мостами, термоэлементами/ позволяет производить измерения величин параметров  $t_g$ ,  $\epsilon'$ ,  $\rho$  одновременно нескольких образцов в вакууме, в широком интервале температур и диапазоне частот. Применение такой методики оказалось очень плодотворным для исследования именно наполненных полимеров поскольку это дает возможность с большей достоверностью сравнивать получаемые результаты для образцов наполненного полимера испытываемой серии, а также намного сокращает время проведения исследований.

Для измерения диэлектрических параметров твердых полимерных материалов нами разработан также держатель образцов, объединяющий в своей конструкции положительные качества микрометрической



системы электродов и трехэлектродного конденсатора, предложенного А.В. Нетушилом и В.Н. Кудиным.

Измерения коэффициентов  $\lambda$  и  $\alpha$  проведены лишь в температурной области стеклообразного состояния композиций /293+353°К/, т.к. ЭС фактически используются только в стеклообразном состоянии и знание величин этих коэффициентов имеет практическое значение именно для этого их состояния.

Исследования температурных зависимостей параметров  $C_p$ ,  $t_{q\delta}$ ,  $\epsilon'$  и  $\rho$  проведены в интервале 293+413°К, т.е. расширены и на область высокоэластического состояния.

Погрешности измерений исследуемых параметров используемыми методами следующие: коэффициента  $\lambda$  - 5%, коэффициента  $\alpha$  - 3%, удельной теплоемкости  $C_p$  - 3%,  $t_{q\delta}$  - 15%,  $\epsilon'$  - 3%,  $\rho$  - 15%.

### III

В третьей главе диссертации излагаются результаты экспериментального исследования температурных и концентрационных зависимостей удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности и температуропроводности чистой ЭС ЭД-5, а также наполненных, пластифицированных и наполненных и пластифицированных композиций на ее основе.

Зависимость  $C_p(T)$  для чистой отвержденной смолы ЭД-5 имеет возрастающий характер с увеличением температуры. На кривой  $C_p(T)$  можно выделить три четко выраженные области: область изменения удельной теплоемкости в стеклообразном состоянии, переходную область и область изменения  $C_p$  в высокоэластическом состоянии.

При комнатных температурах значение удельной теплоемкости отвержденной смолы ЭД-5 лежит в пределах 1560+1600 дж/кг·град.

При повышении температуры в стеклообразном состоянии вследствие жесткой структуры ЭС движение больших кинетических единиц затруднено и поглощаемое извне тепло расходуется лишь на увеличение колебательного движения небольших элементов ее структуры, что и отражается в линейно возрастающем характере кривых  $C_p(T)$  в этой области.

Переход эпоксидного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит в некотором температурном интервале расстекловывания  $\Delta T_c$  и сопровождается резким увеличением - скачком удельной теплоемкости  $\Delta C_p$ . Скачкообразное увеличение  $C_p$  свидетельствует о появлении кооперативного движения больших участков макроцепей. Величина температурного интервала  $\Delta T_c$  характеризует ширину спектра времен релаксации, обусловленного участием в переходе различных по величине кинетических элементов, а скачек  $\Delta C_p$  можно интерпретировать как потенциальный барьер расстекловывания, характеризующий энергетическое отличие стеклообразного и высокоэластического состояний полимера. Величина  $\Delta C_p$  зависит от числа макромолекул и их ассоциатов, участвующих в этом переходе, а также от общей заторможенности внутримолекулярных движений в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Величина  $\Delta C_p$  для чистой отвержденной ПЭПА смолы ЭД-5 составляет примерно 100+200 дж/кг·град.

В высокоэластическом состоянии  $C_p$  сохраняет повышенное значение, однако зависимость ее от температуры значительно слабее, чем в стеклообразном состоянии. Это объясняется тем, что в высокоэластическом состоянии кинетические элементы структуры ЭС находятся в более свободном состоянии и на дальнейшее увеличе-

ние их подвижности энергии расходуется значительно меньше. В этом состоянии ЭС поглощаемое извне тепло тратится главным образом на перестройку ближнего порядка ее структуры, которая в этой температурной области происходит непрерывно.

Введение минеральных наполнителей не изменяет характера кривых  $C_p(T)$ , но существенно сказывается на величине  $C_p$  и положении  $T_c$ , определяемой как среднее значение температурного интервала скачка удельной теплоемкости.

Небольшие /до 5 вес.ч./ концентрации сильно взаимодействующих с ЭС наполнителей /кварцевый песок, слюда, каолин/ приводят к повышению значений ее  $C_p$  в стеклообразном состоянии, что объясняется обеднением реакционноспособными группами объема полимера вследствие взаимодействия их с поверхностью наполнителя и образованием за счет этого более подвижных свободных концов полимерных цепей.

Дальнейшее увеличение концентрации всех наполнителей приводит к уменьшению абсолютных значений  $C_p$  как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях. Уменьшение  $C_p$  объясняется возрастающим вкладом в значения  $C_p$  систем собственной удельной теплоемкости наполнителей, которая меньше, чем  $C_p$  полимера, а также ограничением подвижности структурных элементов ЭС под действием твердой поверхности.

Параллельно с этим при больших наполнениях /порядка 50 вес.ч./ происходит разрыхление полимера и освобождение за счет этого его кинетических структурных единиц. Преобладание одного из названных эффектов зависит от типа и содержания твердой дисперсной фазы в композиции. Так, например, увеличение концентрации кварцевого песка до 40-50 вес.ч. приводит к замедлению

относительного уменьшения значений  $C_p$  ЭК, в то время как такие же концентрации талька приводят к дальнейшему равномерному уменьшению значений  $C_p$  систем. Это свидетельствует о том, что функциональные группы ЭС не взаимодействуют с поверхностью талька, и полимерная матрица в таких системах не испытывает глубоких структурных изменений.

От интенсивности внутримолекулярных движений как больших, так и малых кинетических элементов в значительной степени зависит также значение и  $T_c$  полимера. Изменение абсолютных значений  $C_p$ ,  $\Delta C_p$  и  $T_c$  в наполненных системах обуславливается сдвигом колебательного спектра скелета в сторону более высоких частот вследствие индуцированного влияния твердой поверхности частиц наполнителя на свойства полимера в объеме. Т.о., чем более сильное взаимодействие полимера с наполнителем, тем на больших удалениях от поверхности будут происходить изменения свойств полимерной матрицы, тем большего изменения следует ожидать в значениях величин  $C_p$ ,  $\Delta C_p$ ,  $T_c$ , о чем и свидетельствуют данные, представленные в таблице VI.

Введение наполнителей приводит также к изменению значений коэффициентов  $\lambda$  и  $\alpha$ , величины которых возрастают при увеличении концентрации наполнителей.

Температурные зависимости коэффициента  $\lambda$  исследуемых ЭК имеют возрастающий характер, а коэффициента  $\alpha$  - убывающий.

Анализ полученных экспериментальных данных по изменению с температурой коэффициента  $\lambda$ ,  $C_p$  и скорости распространения звука в ЭК показал, что ход температурных зависимостей коэффициента  $\lambda$  согласуется с представлениями фононной теории теплопроводности и определяется главным образом температурным изме-

нением удельной теплоемкости.

Концентрационные и температурные зависимости коэффициента  $\alpha$  исследуемых ЭК хорошо объясняются характером и интенсивностью изменения коэффициента  $\lambda$ ,  $C_p$  и плотности этих систем от температуры и концентрации наполнителя.

Исследования температурных и концентрационных зависимостей коэффициента  $\lambda$  ЭК и сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными по формулам смешения для двухфазных матричных гетерогенных систем Максвелла-Эйкена, В.И.Оделевского, Бруггемана показали, что относительное изменение коэффициента  $\lambda$  ЭК зависит от интенсивности взаимодействия компонентов и что на значения коэффициента  $\lambda$  систем существенное влияние оказывают структурные превращения в полимерной матрице, которые происходят под действием поверхности наполнителя. Поэтому наполненные ЭК, особенно состоящие из сильно взаимодействующих компонентов, некорректно рассматривать как простые механические смеси.

Введение в ЭС пластификаторов также оказывает существенное влияние на величины ее параметров  $\lambda$ ,  $C_p$ ,  $\alpha$  и характер их зависимости от температуры.

Введение небольших количеств ДБФ /до 5 об.%/ уменьшает значение  $C_p$  ЭС в стеклообразном состоянии. На основе электронномикроскопических исследований сколов таких образцов было установлено, что это вызвано улучшением условий глобуляризации смолы и уменьшением суммарного вклада подвижности ее макромолекул в значение  $C_p$  систем. Поскольку количество ДБФ при этом невелико, то его вклад в  $C_p$  систем несущественный, а увеличение подвижности самих надмолекулярных структур больше сказывается на уменьшении  $T_c$  систем, чем на изменении величины их  $C_p$ .

Введение небольших концентраций тиокола /до 10 об.%/ приводит к постепенному возрастанию значений  $C_p$  ЭС, что указывает на факт образования нового эпоксидно-полисульфидного полимера с более эластичной трехмерной сеткой.

Дальнейшее увеличение концентрации обоих пластификаторов /до 15+30 вес.ч./ приводит ко все большему увеличению значений  $C_p$  систем, что связано с возрастанием вклада в  $C_p$  систем значительно больших собственных значений  $C_p$  пластификаторов и значительным разрыхлением структуры образцов / о чем свидетельствуют электронные микрофотографии их сколов/. Т.о., при больших концентрациях ДБФ и тиокола их пластифицирующее действие на ЭС существенно ничем не отличается.

Зависимости коэффициентов  $\lambda$  и  $\alpha$  ЭС от концентрации пластификаторов проходят через максимум. Некоторое возрастание значений коэффициентов  $\lambda$  и  $\alpha$  при невысоких концентрациях пластификаторов /1+5 вес.ч. для ДБФ и 1+15 вес.ч. для НВБ-1 / следует рассматривать как результат большей гомогенизации структуры смолы и улучшения условий теплопереноса. Малые количества пластификаторов, заполняя структурные дефекты отвержденной ЭС, делают ее более однородной для прохождения тепловых волн. Кроме того, располагаясь между надмолекулярными образованиями, пластификатор играет роль "контактной смазки" между ними. Все это приводит, вследствие уменьшения контактного термического сопротивления, к улучшению условий теплопередачи между надмолекулярными образованиями, что способствует меньшему рассеянию и ослаблению теплового потока на местах контактов между ними и соответственно увеличению значений теплофизических коэффициентов.

Большие концентрации пластификаторов /15±30 вес.ч./ приводят к уменьшению значений коэффициентов  $\lambda$  и  $\alpha$  ЭК. Это связано с отмеченным выше разрыхлением структуры образцов и ухудшением условий теплопереноса, а также с тем, что на теплопроводность таких систем значительное влияние оказывает собственная теплопроводность пластификаторов. О возрастании роли пластификатора в тепло- и температуропроводности систем с большим содержанием этих ингредиентов свидетельствует также изменение наклона кривых  $\lambda(T)$  и  $\alpha(T)$ , который при этом уменьшается.

Аналогичным образом изменяются теплофизические свойства наполненных и пластифицированных ЭК. Однако, на свойства этих систем существенное влияние оказывает природа и соотношение вводимых ингредиентов.

#### IV

Четвертая глава посвящена рассмотрению диэлектрических свойств и их взаимосвязи с теплофизическими свойствами ЭК.

На основе анализа литературных данных и проведенных экспериментов установлено, что для ЭС ЭД-5, отвержденной ПЭПА, характерно наличие диэлектрических потерь обоих типов, связанных с процессом поляризации: дипольно-групповых, и дипольно-сегментальных, которые наблюдаются у большинства аморфных полярных полимеров.

Нами изучено влияние различных концентраций минеральных наполнителей и пластификаторов на характер зависимостей  $\epsilon_0 \delta(T)$ ,  $\epsilon'(T)$  и  $\rho(T)$ , а также на температуры переходов дипольно-сегментального релаксационного процесса и  $T_c$ , определяемые по изменению наклона кривых  $\epsilon_0 \rho(T)$  при переходе ЭК из стеклобразного состояния у высокоэластического.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величины  $t_{g\delta}$ ,  $\epsilon'$  и  $\rho_v$  наполненных ЭК зависят от концентрации наполнителей, величины их собственных диэлектрических параметров, а также в значительной мере определяются степенью очистки наполнителей от загрязняющих примесей и влаги.

Установлено, что увеличение концентрации всех наполнителей увеличивает значение  $\epsilon'$  и уменьшает значение  $\rho_v$  ЭК. Влияние наполнителей на величину  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$  несколько различно. Каолин, пирофиллит, тальк и слюда увеличивает значение  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$ . Наполнение же ЭС хорошо очищенным прокаленным кварцевым песком приводит к уменьшению значений  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$ . Полученные экспериментальные данные показывают, что увеличение значений  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$  ЭК в первом случае наименьшее в систем со слюдой. Учитывая высокие диэлектрические свойства слюды, можно предположить, что причиной увеличения  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$  в этих системах являются примеси, присутствующие в используемой промышленной слюдяной муке.

Сравнение изменения диэлектрических параметров ЭК от природы наполнителей показывает, что для эпоксидных компаундов, предназначенных для электроизоляции, целесообразнее применять минералы с гидрофобной поверхностью /такие как тальк и пирофиллит/.

Исследование температурных зависимостей  $t_{g\delta}$  и  $\epsilon'$  наполненных ЭК проведено на частоте  $2 \cdot 10^6$  гц. Характер температурных зависимостей  $t_{g\delta}$  всех композиций аналогичен характеру зависимости  $t_{g\delta}(T)$  чистой смолы, для которого установлено наличие максимума  $t_{g\delta}$  при температуре  $390^\circ\text{K}$ .

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  наполненных композиций возрастает при увеличении температуры с переходом через максимум в области температур  $t_{g\delta}_{\text{макс.}}$ . Удельное объемное сопротивление



наполненных композиций с увеличением температуры уменьшается.

На основе сопоставления литературных и полученных экспериментальных данных установлено, что в стеклообразном состоянии аморфных полимеров, в том числе и ЭС, перенос тепла, вещества и заряда обусловлен движением небольших кинетических единиц. В высокоэластическом состоянии процессы переноса в полимерах связаны с кооперативным движением больших структурных единиц, захватывающих более значительный объем.

Кроме изменения абсолютных величин  $t_{\rho\delta}$  ЭС введение наполнителей приводит к расширению температурных областей  $t_{\rho\delta_{\text{макс.}}}$  и сдвигу температуры, соответствующей  $t_{\rho\delta_{\text{макс.}}} / T_{\text{макс.}}$  в сторону более высоких температур. Такое изменение названных величин свидетельствует о замедлении протекания релаксационных процессов в наполненных системах вследствие энергетического и энтропийного взаимодействия компонентов и об увеличении значения наиболее вероятного времени релаксации, характеризующего дипольно-сегментальную поляризацию. Наибольший сдвиг  $T_{\text{макс.}}$  при соответствующих наполнениях наблюдается в системах с песком и слюдой, немного меньше в системах с просяновским каолином и почти совсем отсутствует в системах с пиррофиллитом и тальком.

Введение ДБФ и тиокола в ЭС также несколько по разному сказывается на величинах ее диэлектрических параметров. При этом значения  $t_{\rho\delta}$  в обоих случаях возрастает, а значения  $\rho$  уменьшаются с увеличением концентрации пластификаторов. Значения  $t_{\rho\delta}$  систем с ДБФ возрастает, а систем с тиоколом немного уменьшаются. Увеличение значений  $t_{\rho\delta}$  в первом случае обусловлено увеличением доли ДБФ в связующем и очень большими значениями его  $t_{\rho\delta}$  и  $\epsilon'$  /по данным К.Тиниуса для ДБФ  $t_{\rho\delta_{\text{макс.}}}$ .

= 1,89 , а  $\epsilon'_{\text{макс.}} = 7$  /. Некоторое уменьшение значений  $t_{q\delta_{\text{макс.}}}$  систем с тиokolом свидетельствует об образовании менее полярного эпоксидно-тиokolного связующего в результате реакции полярных эпоксидных групп ЭС с меркаптановыми группами тиokolа.

По мере возрастания содержания пластификаторов в системах наблюдается сужение температурных областей  $t_{q\delta_{\text{макс.}}}$  и сдвиг соответствующих им  $T_{\text{макс.}}$  в сторону меньших температур. Это свидетельствует об увеличении интенсивности молекулярного движения в пластифицированных эпоксидных системах и указывает на сдвиг релаксационного спектра полимера в область малых времен релаксации.

Подобным же образом изменяются диэлектрические параметры наполненных пластифицированных систем.

Изучение изменения  $T_c$  ЭК, определяемых из зависимостей  $C_p(T)$  и  $\epsilon_{q\rho}(T)$  , а также температур переходов, соответствующих дипольно-сегментальному процессу релаксации, от концентрации наполнителей и пластификаторов позволило получить некоторую информацию о степени взаимодействия наполнителей со смолой ЭД-5, об эффективности воздействия пластификаторов на это взаимодействие в наполненных пластифицированных системах, а также о механизмах пластификации ЭС ДБФ и тиokolом.

Между значениями  $T_c$  , определяемых из кривых  $C_p(T)$  и  $\epsilon_{q\rho}(T)$  наблюдается хорошая корреляция.

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод, что активное поведение наполнителей по отношению к температурам переходов в ЭС, отражающее степень ограничения молекулярной подвижности в полимерном компоненте, возможно лишь при наличии достаточно сильного взаимодействия элементов структуры смолы с по-

верхность наполнителя. Электронномикроскопическими исследованиями подтверждено, что в случае сильного взаимодействия компонентов / в системах с кварцевым песком, слюдой и каолином / происходит изменение надмолекулярной структуры ЭС в поверхностном слое, а также выполняются условия индуцированного изменения структуры полимера в объеме. В случае наполнения ЭС тальком и пирофиллитом условия индуцированного изменения структуры не реализуются, чем и объясняется тот факт, что эти наполнители не повышают  $T_c$  систем. Такое поведение талька и пирофиллита в системах с ЭС объясняется специфической "жирной" поверхностью этих наполнителей и плохим смачиванием ее связующим.

С увеличением концентрации ДБФ и тиокола в ЭС  $T_c$  сдвигается в сторону меньших температур. Но характер зависимости  $T_c$  от концентрации пластификатора несколько различен для ДБФ и тиокола. Для тиокола снижение  $T_c$  в области до 15 об. % пропорционально его объемной доле и описывается уравнением  $\Delta T_c = 1,3 \varphi$ , где  $\Delta T_c$  - снижение  $T_c$ , а  $\varphi$  - объемная доля тиокола. Для ДБФ снижение  $T_c$  более значительно и подчиняется в области концентраций до 10 об. % зависимости  $\Delta T_c = 100n$ , где  $n$  - мольная доля ДБФ.

Полученные зависимости показывают, что в системах с небольшим количеством ДБФ снижение  $T_c$  связано с ослаблением связей между надмолекулярными структурными образованиями смолы за счет сольватационного эффекта. То есть, в этом случае наблюдается пластификация по межпачечному механизму.

Модификация ЭД-5 небольшим количеством тиокола приводит к изменению набора конформационных превращений цепей полимера, сопровождающееся изменением энтропии системы, т.е. в этом слу-

чае пластификация полимера происходит по молекулярному механизму.

При более высоких концентрациях ДБФ и тиокола /15±30 об.% / характер изменения  $T_c$  от концентрации пластификаторов подобный и описывается одним уравнением:  $\Delta T_c = 0,25 \varphi$ . Это соответствует выводам, сделанным в гл.3 о том, что механизм пластификации ЭС ДБФ и тиоколом при больших концентрациях последних одинаков, поскольку активные центры надмолекулярных образований уже блокированы молекулами пластификатора и изменяется только набор конформаций цепей полимера в присутствии низкомолекулярных добавок. Но цепи отвержденной смолы ЭД-5 достаточно жестки и число конформационных превращений в этом случае изменяется мало, поэтому эффективность действия пластификаторов резко падает, что хорошо видно по значениям эмпирических коэффициентов в приведенных уравнениях.

Полученные экспериментальные данные позволили также оценить эффективность пластифицирующего действия ДБФ на ЭС в присутствии в ней активных и неактивных наполнителей. Установлено, что если вводить в ЭС сначала наполнитель, а затем пластификатор, то в зависимости от природы введенного наполнителя можно получить различный эффект в изменении  $T_c$  таких систем. Так в системах, где наполнителем был кварцевый песок, ДБФ не способен разрушить сильный контакт между компонентами, и пластифицирующему действию подвергнулся лишь полимер в объеме. Но поскольку структура ЭС в объеме также претерпела существенных изменений под действием поверхности наполнителя, то пластифицирующее действие ДБФ на нее в этом случае слабее, чем в чистой смоле при одинаковых концентрациях пластификатора.

Таблица III. Зависимость некоторых показателей ЭС ЭД-5 от концентрации наполнителей /значения  $C_p, \lambda, \alpha, \epsilon', \rho$  взяты при 293°К/

Показатели	Чистая ЭД-5	ПЕСОК		СЛЮДА		КАОЛИН		ПИРОФИЛЛИТ		ТАЛЬК	
		К о н ц е н т р а ц и я в в е с . ч .									
		20	50	20	50	10	20	10	20	20	50
$C_p$ , дж/кг.град	1565	1440	1310	1445	1320	1530	1400	1536	1446	1400	1248
$\lambda$ , Вт/м.град	0,13	0,24	0,44	0,17	0,24	0,20	0,26	0,18	0,25	0,18	0,25
$\alpha \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	1,5	1,9	2,9	1,8	2,1	-	1,9	-	1,8	-	2,8
$t_{\text{ф макс.}} \cdot 10^2$	9,6	7,5	5	9,6	9,9	13,4	19,7	11,4	16	11	16,6
$\epsilon'$	3,4	4	4,6	-	6,8	-	4,4	-	3,9	-	5,9
$\rho$ , ом.см	$2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{12}$
$T_c$ , °К	358	363	367	368	371	360	363	358	358	358	359
$\Delta C_p$ , дж/кг.град110		60	40	80	50	98	90	95	72	80	68

Таблица №2. Зависимость некоторых показателей ЭС ЭД-5 от концентрации пластификаторов /значения  $C_p$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\rho_v$  взяты при 293°К/

Пластификаторы	Концентрация пластификатора в вес. ч.							
	0	Д Б Ф				Н В Б - I		
Показатели	5	10	15	10	20	30		
$C_p$ , дж/кг.град	1565	1535	1585	1605	1605	1660	1690	
$\lambda$ , Вт/м.град	0,13	0,24	0,26	0,21	0,21	0,28	0,22	
$\alpha \cdot 10^7$ , м <sup>2</sup> /сек	1,5	1,64	1,48	1,4	1,68	1,56	1,43	
$t_{q\delta}$ макс. $\cdot 10^2$	9,6	12,5	18,8	43	9,4	8,2	7,9	
$\varepsilon'$	3,4	4,8	6,5	8,3	4	4,5	5,2	
$\rho_v$ , ом.см	$2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	
$T_c$ , °К	358	341	330	326	349	336	328	
$\Delta C_p$ , дж/кг.град	изменяется очень мало по сравнению с чистой смолой							

В системах с тальком наблюдалось наложение пластификации в объеме и пластификации на границе раздела фаз, связанной с разрушением контакта между ЭС и поверхностью частиц талька. В результате кривая зависимости  $T_c$  таких систем от концентрации ДБФ идет ниже соответствующей кривой для чистой пластифицированной смолы.

Некоторые свойства исследованных композиций приведены в таблицах №1 и №2.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Исследование основных теплофизических параметров эпоксидных композиций показало, что значения их коэффициентов теплопроводности и удельной теплоемкости возрастает при увеличении температуры, а значения коэффициента температуропроводности уменьшаются.

Введение дисперсных минеральных наполнителей в эпоксидную смолу увеличивает значение ее коэффициентов тепло- и температуропроводности и уменьшает значения удельной теплоемкости.

2. На основании исследования теплофизических свойств и данных электронной микроскопии установлено, что наличие сильной связи между эпоксидной смолой и наполнителем, а также способность полимера к индуцированному изменению структуры на значительных удалениях от твердой поверхности частиц дисперсной фазы существенно влияет на значения коэффициента теплопроводности и на изменение значений удельной теплоемкости от концентрации наполнителей.

3. На основании сопоставления экспериментальных и расчетных данных показано, что в случае наполненных полимеров использование формул смешения для расчета коэффициента теплопроводности

матричных гетерогенных систем возможно лишь при учете структурных превращений, происходящих при этом в полимерной матрице.

4. Установлено, что введение пластификаторов в эпоксидные смолы может и увеличивать и уменьшать значения их теплофизических параметров в зависимости от природы пластифицирующих агентов и их концентрации.

5. Показано, что полученные результаты по исследованию коэффициента теплопроводности наполненных эпоксидных систем качественно согласуются с фоновой теорией теплопроводности.

6. Для измерения диэлектрических параметров эпоксидных композиций была разработана и сконструирована экспериментальная установка, дающая возможность одновременного испытания нескольких образцов, что очень важно при исследовании свойств наполненных полимеров.

7. Установлено, что влияние минеральных наполнителей и пластификаторов на величину диэлектрических параметров эпоксидных композиций определяется их природой, концентрацией и степенью очистки.

8. На основе анализа литературных данных и полученных экспериментальных результатов установлено наличие корреляции между явлениями переноса /теплопроводность, электропроводность, диффузией/ в исследуемых эпоксидных композициях.

9. На основе сравнения исследуемых свойств композиций с различными минералами предложен новый наполнитель для эпоксидных смол - пирофиллит.

10. На основании исследований изменения температур стеклования и температур переходов дипольно-сегментальных потерь эпоксидных композиций от концентрации наполнителей и пластификато-



ров установлено влияние этих ингредиентов на релаксационные свойства смолы ЭД-5. Показано, что наполнители в общем случае ограничивают молекулярную подвижность в эпоксидных смолах, а пластификаторы способствуют ее интенсификации.

II. Установлена хорошая корреляция температур стеклования, определяемых из температурных зависимостей удельной теплоемкости и из аналогичных зависимостей удельного объемного сопротивления.

I2. На основе исследований зависимостей температур стеклования и микротвердости эпоксидных композиций от концентрации дибутилфталата и тиокола, а также результатов электронной микроскопии установлено, что в области малых концентраций механизм пластификации эпоксидных смол дибутилфталатом носит структурный характер, а тиоколом - молекулярный. В области больших концентраций механизм пластификации эпоксидных смол этими веществами одинаков.

I3. Показано, что эффективность пластифицирующего действия пластификаторов в наполненных системах зависит от степени взаимодействия компонентов и очередности введения наполнителей и пластификаторов.

Основные результаты диссертации были доложены на 3-м Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену /Минск, 1968/, на 2-й Украинской межвузовской конференции по применению полимеров в машиностроении /Ворошиловград, 1969/, на 2-м Всесоюзном совещании по электрической обработке материалов /Кишинев, 1969/, на Второй республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям /Одесса, 1970/, на научных конференциях КГПИ им. А.М.Горького /Киев, 1967-1970/, а также опубликованы в следующих работах:

1. В.М.Барановский, В.П.Душенко, Н.И.Шут, Д.Н.Краснобокий, Температурная зависимость теплофизических свойств некоторых полимерных материалов, Пласт.массы, №9, 66, 1967.

2. В.П.Душенко, В.М.Барановский, И.А.Усков, В.С.Тытченко, Д.Н.Краснобокий и др., Исследование теплофизических свойств некоторых ненаполненных и наполненных аморфных полимеров в стеклообразном состоянии, Тепло- и массоперенос, т.7, 485, Минск, 1968.

3. В.П.Душенко, Д.Н.Краснобокий, В.М.Барановский, Держатель образцов для определения диэлектрических свойств твердых диэлектриков, Заводск.лаборат., ЕЮ, 1272, 1969.

4. В.П.Душенко, Н.И.Шут, Д.Н.Краснобокий и др., Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплофизические свойства полиформальдегида и эпоксидной смолы ЭД-5, Тезисы докладов Второй республиканской конференции по высокомолек. соед., "Наукова думка", Киев, 1970, стр.80.

5. В.П.Душенко, Д.Н.Краснобокий, Калориметрические исследования молекулярной подвижности в наполненной пластифицированной эпоксидной смоле, ИФХ, №5, 853, 1971.

6. В.П.Душенко, Д.Н.Краснобокий, В.Е.Дугинов, П.П.Луцки, Некоторые теплофизические свойства эпоксидных композиций, Сб. "Теплофизические свойства полимерных материалов и тепло-массообменные процессы в легкой промышленности", Киев, 1971, 61.

7. Д.Н.Краснобокий, В.П.Душенко, В.М.Барановский, Установка для исследования диэлектрических свойств наполненных полимерных материалов, Сб. ст-тей к. "Заводск.лаборат.", Изд-во "Металлургия", М., 1971, 211.

Бф 23529

Зак. №889. Тиражи 180.

Киевская книжная типография Б. Решина, Ч.