

280

448/—

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

На правах рукописи

ДУГИНОВ Виталий Евгеньевич

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И
ТЕПЛОПЕРЕНОС В АМОРФНЫХ СШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ

/01.04.15 — молекулярная физика/

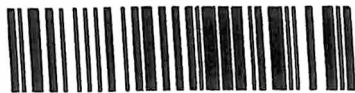
Диссертация написана на русском языке

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

К и е в - 1 9 7 6

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313029

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

Научный руководитель:

Кандидат физико-математических наук, доцент ДУЩЕНКО В.П.

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор ЗЕЛЕНЕВ Ю.В.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФАБУЛЯК Ф.Г.

Ведущее предприятие:

Киевский технологический институт легкой промышленности
/кафедра физики/

Автореферат разослан "3" марта 1976 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1976 г. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института имени А.М.Горького /252030, Киев-30, ул.Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

кандидат физико-математических наук,

д о ц е н т

И.И.ТЯЧИНА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. В последние годы полимерные материалы и изделия на их основе находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Их применение охватывает широкие температурные интервалы. Несмотря на широкое внедрение в технике наполненных полимеров, поиск наиболее удачных сочетаний полимер-наполнитель по структуре и свойствам исходных компонент затруднен. Физико-химические аспекты механизмов изменения свойств полимеров остаются далеко не выясненными. Одним из путей их изучения является установление взаимосвязи физических свойств полимеров в блоке с их структурой и характером теплового движения кинетических элементов - молекулярным движением. В связи с этим особую значимость приобретает углубленное изучение теплофизических свойств полимеров и их композиций с учетом возможных структурных изменений полимерной матрицы.

Обширную информацию о молекулярном движении можно получить, изучая релаксационные и кинетические процессы различными физическими методами /дielekтрическим, механическим и др./. Исследование молекулярного движения теплофизическими методами должно нести о нем большую информацию.

В последние годы возрастают темпы внедрения в различные отрасли народного хозяйства наполненных полимерных материалов на основе эпоксидных смол /ЭС/. Однако в литературе исследований теплофизических свойств полимеров трехмерной структуры с точки зрения изменения в них интенсивности теплового молекулярного движения мало известно.

Кроме того, исследование теплофизических свойств композиций ЭС имеет большую теоретическую важность для создания общей теории

теплопереноса в полимерах и их композициях.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. В связи с вышеназванными основными задачами настоящей диссертационной работы являются:

1. Исследование теплофизических и диэлектрических свойств ЭС различных молекулярных масс в отвержденном состоянии.

2. Исследование характера и закономерностей молекулярного движения в отвержденных ЭС.

3. Изучение концентрационного влияния минеральных наполнителей на величину диэлектрических и теплофизических параметров ЭС и характер их изменения с температурой.

4. Исследование влияния наполнителей на характер молекулярного движения в ЭС путем изучения кинетических и релаксационных процессов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Постановка таких исследований представляется важной с двух позиций: с одной стороны, изучение теплофизических и диэлектрических свойств дает важную информацию о характере молекулярного движения и о механизмах переноса 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 композиций в тепловых и электрических полях, т.е. имеют важные практические приложения.

Результаты калориметрических и электрофизических исследований, проведенных в работе, могут быть использованы для правильного выбора температурных областей эксплуатации ЭС и композиций на их основе, для задач технологии полимерных композиций на основе эпоксидных смол, а также для расчетов процессов внутреннего и внешнего теплопереноса в соответствующих эксплуатационных режимах.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и общих выводов. Экспериментальная часть диссертации иллюстрирована 68 рисунками и 10 таблицами. Перечень используемой литературы содержит 218 названий.

Первая глава диссертации посвящена изложению современных представлений о молекулярном движении в полимерах. Здесь приводится краткий анализ основных методов исследования молекулярного движения в полимерах. Подчеркивается, что все методы обладают избирательной способностью к явлениям различной природы. В связи с этим делается вывод о необходимости проведения исследований свойств полимеров одновременно несколькими методами, так как только сопоставление экспериментальных результатов, полученных различными методами, позволяет сделать однозначную интерпретацию опытных данных.

Вторая глава диссертации содержит описание лабораторных установок и методов исследования температурных и концентрационных зависимостей комплекса теплофизических и электрофизических свойств эпоксидных смол и композиций на их основе; здесь же приведены сведения об основных физико-химических свойствах наполнителей и технологии приготовления полимерных композиций.

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидные диановые смолы. Основные характеристики исследуемых ЭС приведены в таблице I.

Таблица I.

Характеристика	Исследуемые эпоксидные смолы		
	ЭД-5	ЭД-II	ЭД-Л
Молекулярная масса	480	640	1080
Количество эпоксидных групп	17,0	18,5	8,74

Отверждение ненаполненных и наполненных ЭС производилось фталевым ангидридом /ФА/ и полиэтиленполиаминами /ПЭПА/. Выбор оптимального количества отвердителя был произведен на основе результатов поискового эксперимента.

Основными показателями, по которым определялись зависимости свойств полимера от концентрации введенного отвердителя, были: температура стеклования, величина диэлектрических потерь и микротвердость. Первые два свойства характеризовали высокоэластическое состояние, последнее - стеклообразное.

В соответствии с результатами поискового эксперимента были выбраны следующие соотношения ФА для отверждения ЭС и композиций:

- для ЭД-Л - 24 в.ч. на 100 в.ч. смолы;
- для ЭД-П - 36 в.ч. на 100 в.ч. смолы;
- для ЭД-5 - 44,8 в.ч. на 100 в.ч. смолы.

Композиции холодного отверждения на основе ЭС ЭД-5 отверждались 10 в.ч. ПЭПА.

В качестве наполнителей были выбраны следующие природные минералы: молотый кварцевый песок, молотая слюда мусковит, тальк.

Выбор наполнителей был произведен из следующих соображений: возможность получения материала с высоким процентным содержанием основного вещества, получения частиц различной формы, различие их теплофизических и диэлектрических свойств, а также их широкое использование в качестве наполнителей.

Готовые минеральные наполнители характеризовались приблизительно одинаковыми значениями удельной поверхности. Для кварцевого песка - $0,7-1 \frac{M^2}{g}$; для слюды и талька - $2,1-2,5 \frac{M^2}{g}$.

Совмещение ЭС и наполнителей производилось в вакуумном смесителе. Введение отвердителя производилось в последнюю очередь.

Отверждение композиций производилось в алюминиевых формах. Такая методика позволила получать однородные композиции без воздушных включений.

Исходя из анализа современных методов определения теплофизических свойств полимеров, исследование температурных зависимостей, теплофизических характеристик проведено динамическими методами скоростных измерений.

Для измерения температурной зависимости удельной теплоемкости, C_p/T был использован метод теплового анализа, разработанный Ю.П. Барским и основанный на квазистационарном режиме нагревания калориметра с образцом.

Измерение коэффициентов тепло- и температуропроводности λ/T и α/T проведено методами, разработанными Е.С. Платуновым на основе теории регулярного режима второго рода.

Исследование температурных зависимостей диэлектрических свойств тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, диэлектрической проницаемости ϵ' , удельного объемного электрического сопротивления ρ_v ЭС и композиций проведено на специально сконструированной в лаборатории комплексной установке. Эта установка в комплекте с другими серийными приборами /куметрами, мостами, тераомметрами/ позволяет производить измерения величин параметров $\operatorname{tg}\delta$, ϵ' , ρ_v одновременно нескольких образцов в вакууме, в интервале температур 288-473 К и диапазоне частот $60 \div 10^7$ Гц.

Исследования температурных зависимостей C_p проведены в температурном интервале 303-423 К, коэффициентов λ и α - в интервале 303-393 К, диэлектрических параметров $\operatorname{tg}\delta$, ϵ' и ρ_v - в интервале 303-453 К.

Погрешности измерений исследуемых параметров используемыми методами следующие: удельной теплоемкости C_p - $\pm 3\%$; коэффициента

λ - $\pm 7\%$; коэффициента a - $\pm 3\%$; $\text{tg}\delta$ - $\pm 3\%$; ϵ' - $\pm 2\%$; ρ_v - $\pm 15\%$.

Третья и четвертая главы диссертации посвящены изучению молекулярного движения в ненаполненных и наполненных ЭС. Здесь излагаются результаты экспериментального исследования температурных и концентрационных зависимостей удельной теплоемкости C_p ; тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$; диэлектрической проницаемости ϵ' эпоксилиных смол и композиций на их основе.

Зависимость C_p/T для отвержденных ненаполненных ЭС с увеличением температуры имеет возрастающий характер с наличием трех выраженных областей: области изменения C_p в стеклообразном состоянии, переходной области, области изменения C_p в высокоэластическом состоянии.

Для стеклообразного состояния ЭС характерно линейное увеличение C_p/T с возрастанием температуры. Вследствие большой жесткости структур ЭС в стеклообразном состоянии времена релаксации цепей ЭС очень большие, переупаковка молекул заторможена. И возрастающий характер зависимостей C_p/T в области стеклообразного состояния обусловлен поглощением тепла и увеличением энергии колебаний кинетических единиц макромолекул ЭС и мостичных связей ее трехмерной структуры.

Переход отвержденных ЭС из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит в некотором температурном интервале расстекловывания ΔT_c /в среднем равном 17-20 К/ и сопровождается скачкообразным увеличением удельной теплоемкости ΔC_p . Появление скачка ΔC_p на зависимостях C_p/T свидетельствует о начале кооперативного движения сегментов макромолекул ЭС и перестройке ближнего порядка. Скачок теплоемкости ΔC_p характеризует энергетическое отличие стеклообразного и высокоэластического состояний поли-

мера и зависит от числа кинетических единиц макромолекул, принимающих участие в кооперативном процессе. Многократно повторенные измерения зависимости C_p/T для ненаполненных отвержденных образцов ЭС показали, что среднее значение величины скачка ΔC_p равно ≈ 518 Дж/кг \cdot К. Значение полученного скачка в расчете на один моль минимальных структурных элементов звена макромолекулы ЭС, принимающих участие в переходе, равно $11,1$ Дж/моль \cdot К. Это значение хорошо согласуется с универсальным значением скачка теплоемкости $11,8$ Дж/моль \cdot К/, полученным Вундерлихом на основе теории свободного объема. Число минимальных элементов звена макромолекулы ЭС, "бусинок", определенных на основе инкремента теплоемкости для ЭС равно ≈ 7 .

В высокоэластическом состоянии происходит дальнейшая перестройка ближнего порядка, обусловленная возможностью сегментального движения, что обуславливает дополнительное поглощение тепла. В результате этого после интервала расстекловывания зависимости C_p/T имеют линейно возрастающий характер.

Исследования удельной теплоемкости ненаполненных ЭС, отвержденных ФА, показали, что численные значения C_p ЭД-5 меньше, по сравнению с ЭД-П и ЭД-Л. Этот факт говорит о том, что движение кинетических единиц с увеличением числа шпиков в системе становится более затруднительным. В соответствии с этим, увеличение молекулярной массы исходной ЭС сопровождается уменьшением температуры стеклования. На указанные характеристики оказывает влияние и природа отвердителя. Исследования образцов ЭС ЭД-5, отвержденных ПЭПА, показали, что для них значения C_p выше, а T_c ниже, по сравнению с образцами ЭД-5, отвержденных ФА.

Введение минеральных наполнителей в ЭС не изменяет общего

характера кривых C_p/T , но существенно сказывается на величине значений C_p , ΔC_p и T_c композиций. С увеличением концентрации минеральных наполнителей C_p эпоксидных композиций уменьшается как в стеклообразном состоянии, так и в высокоэластическом. Сопоставление экспериментальных результатов C_p с рассчитанными на основе формул аддитивности, показывает, что в области концентраций 18-80 в.ч. расчетные значения C_p больше экспериментальных. Эти отличия составляют 8-18% для ЭС ЭД-Л. Для ЭС ЭД-5 в области тех же концентраций экспериментальные и расчетные значения C_p отличаются на 5-8%.

Это свидетельствует о том, что общее уменьшение удельной теплоемкости композиций обусловлено не только вкладом в C_p композиции более низкой удельной теплоемкости наполнителя, но и уменьшением молекулярной подвижности, возрастанием жесткости полимерной матрицы наполненных ЭС в результате ограничивающего действия поверхности наполнителя.

Используя калориметрические измерения можно сделать определенные выводы о механизме изменения свойств ЭС, происходящих с введением наполнителя. Такая полуколичественная оценка явлений на молекулярном уровне была проведена, исходя из анализа экспериментально полученных значений ΔC_p и T_c , путем использования основных положений теории свободного объема. Согласно этой теории свободный объем системы представляет собой пустые пространства, "дырки", молекулярных размеров, находящихся в динамическом равновесии с фононами. Каждая "дырка" характеризуется приблизительно одинаковым объемом V_h , избыточной энергией ϵ_h /по сравнению с "бездырочным" состоянием/, необходимой для преодоления когезионных сил, и энергией активации ϵ_j , необходимой для достижения активированного состояния.

Расстекловывание наступает при таких температурах и давлениях, при которых доля свободного объема в системе становится большей некоторого определенного значения. Между величиной скачка теплоемкости при стекловании ΔC_p и молярным значением энергии ϵ_h существует соотношение

$$\Delta C_p = \frac{E_c}{T_c} \left(\frac{\epsilon_h}{RT_c} \right) \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{RT_c}\right)$$

где E_c - молярная энергия когезии полимера при температуре стеклования T_c .

Доля полимера ν , связанная поверхностью наполнителя, определялась по эмпирической зависимости

$$\nu = 1 - \Delta C_p / \Delta C_{p0},$$

где ΔC_p - скачок теплоемкости для ЭС в композиции;

ΔC_{p0} - скачок теплоемкости для ненаполненных ЭС.

Результаты расчетов сведены в таблице 2.

Увеличение содержания наполнителей в ЭС приводит к понижению величины ΔC_p . Поскольку величина ΔC_p зависит от числа макромолекул и их сегментов, участвующих в процессе стеклования, то это свидетельствует об исключении некоторой их части из этого процесса. Оценка величины доли полимера ν , связанного поверхностью наполнителя показывает, что с увеличением концентрации наполнителя значения ν возрастают.

Введение наполнителей в ЭС сопровождается увеличением значений ϵ_h и V_h . Возрастание ϵ_h с увеличением концентрации наполнителя в композициях свидетельствует об увеличении энергии, необходимой для проявления сегментального движения, и ограничении молекулярной подвижности в наполненных ЭС.

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>ЭД-Л + слюда</u>									
0	379	77,33		95530	2,03	5455	1,16	47026	1,00
9	379	69,81	0,099			6186	1,31		1,13
18	379	67,30	0,13			6395	1,36		1,17
28	380	61,45	0,21			6989	1,47		1,27
40	381	49,74	0,355			8109	1,72		1,48

<u>ЭД-Л + кварцевый песок</u>									
19	379	77,33				5455	1,16		1,00
40	379	75,66	0,03			5610	1,19		1,03
52	379	74,40	0,04			5739	1,22		1,05
65	380	70,22	0,10			6145	1,31		1,13
75	380	64,37	0,17			6684	1,42		1,23
87	381	58,94	0,24			7190	1,53		1,32

<u>ЭД-Л + тальк</u>									
21	379	76,49	0,01			5455	1,16		1,00
42	379	76,49	0,01			5547	1,18		1,02
57	379	70,22	0,10			6145	1,31		1,13
70	380	65,63	0,15			6563	1,40		1,20

С увеличением концентрации наполнителей в композициях температура стеклования T_c ЭС возрастает. Однако, как видно из приведенных результатов, для олигомеров различной молекулярной массы изменения T_c различно. Это можно объяснить различием межмолекулярного взаимодействия в отвержденных ЭС. В качестве характеристики последнего может служить величина отношения ϵ_h/V_h . Как видно из табл.2, величина ϵ_h/V_h является большей для ЭС ЭД-5 и ЭД-П и меньшей для ЭД-Л, для которой сдвиг T_c из всех исследуемых ЭС наименьший, в пределах 2-3 К.

Отметим, что изменение T_c и разрушение структуры наполненных ЭС, в качестве последней характеристики может служить величина отношения V_h/V_{h_0} , связаны пропорциональной зависимостью с долей связанного полимера ν в системе. Из этого можно сделать вывод, что изменение свойств ЭС в композиции определяется долей полимера, находящегося в граничных слоях. Общие же свойства полимерной фазы в композиции определяются свойствами полимера в граничном слое и объеме.

Результаты калориметрических измерений хорошо коррелируют с результатами исследований релаксационных процессов диэлектрическим методом.

Проведенные экспериментальные исследования и анализ литературных данных показывают, что для исследуемых отвержденных ЭС характерно наличие диэлектрических потерь, связанных с дипольно-групповым и дипольно-сегментальными процессами поляризации.

Исследование молекулярной подвижности в области высокоэластического состояния было проведено на основе анализа дипольно-сегментального процесса поляризации. С этой целью исследовались температурные и частотные зависимости $\lg \delta$, ϵ' , ϵ'' . Для ненаполненных ЭС характерно следующее:

- температурные и частотные зависимости $tg\delta$ и ϵ'' имеют максимум в области проявления дипольно-сегментального процесса релаксации;

- характер зависимости $lg f_{max} \left(\frac{1}{T} \right)$ отличается от линейного;

- значения температурного коэффициента времен релаксации лежат в пределах $200 \div 680$ КДж/моль;

- спектр времен релаксации лежит в пределах $0,6 \div 0,4$.

Величина и положение максимума $tg\delta$ дипольно-сегментальных потерь зависит от ряда факторов. Проведенные исследования ненаполненных ЭС показали, что величина $tg\delta_{max}$ /или ϵ''_{max} / дипольно-сегментальных потерь уменьшается с ростом молекулярной массы олигомера. Это связывается с уменьшением концентрации сложно-эфирных групп, входящих в структуру молекулы ангидридного отвердителя. Кинетические единицы-сегменты отвержденных ЭС при поляризации дипольно-сегментального типа включают в себя линейный участок молекулы ЭС и поперечные связи.

Введение наполнителей в ЭС сопровождается изменением их диэлектрических свойств и характеристик дипольно-сегментального процесса поляризации.

Выбранные минеральные наполнители уменьшают максимальные значения $tg\delta$ и ϵ'' в интервале частот 10^3 - 10^6 Гц. Особенно это сказывается в композициях с кварцевым песком, и в меньшей мере со слюдой. Релаксационные максимумы, проявляющиеся при низких частотах /70-120 Гц/ с увеличением концентрации наполнителя становятся менее выраженными, либо вообще исчезают. Последний факт, по-видимому, связан с наличием остатка непрореагировавшего отвердителя в композиции, который может появиться из-за возможности полимеризации ЭС по функциональным группам вблизи поверхности наполнителя

и способствовать росту потерь проводимости. Уменьшение максимальных значений $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ'' связано с тем, что увеличение концентрации наполнителя уменьшает концентрацию полярных групп в единице объема.

В наполненных ЭС изменяется вид релаксационных максимумов и их положение на температурной и частотной шкалах: максимумы $\operatorname{tg}\delta$ и ϵ'' более размыты и смещаются на температурной шкале в сторону высоких температур, а по частотной шкале в сторону низких частот. Это связано с изменением условий протекания релаксационных процессов в наполненных ЭС.

Для зависимостей ϵ'/T ненаполненных и наполненных ЭС характерно незначительное увеличение ϵ' с ростом температуры в области стеклообразного состояния и резкое увеличение значений ϵ' с последующим переходом через максимум в области высокоэластического. Такой ход кривых ϵ'/T обусловлен тем, что в стеклообразном состоянии величина ϵ' определяется в основном дипольной и электронной поляризациями. Рост ϵ' при переходе ЭС из стеклообразного состояния в высокоэластическое объясняется значительным увеличением подвижности кинетического сегмента ЭС, включающего в себя линейный участок молекулы ЭС и поперечные связи, и облегчением процесса установления ориентационной поляризации.

Значения ϵ' наполненных ЭС увеличиваются по сравнению с ϵ' ненаполненных. Величина изменения зависит от значений диэлектрической проницаемости наполнителя и его концентрации в композиции. Большим значениям ϵ' слюды соответствуют и большие значения ϵ' композиций ЭС + слюда, и меньшим значениям ϵ' кварцевого песка по сравнению со слюдой меньшие значения ϵ' композиций ЭС + кварцевый песок.

Результаты измерения диэлектрических свойств позволяют связать изменения свойств ЭС с изменением их молекулярной подвижности.

Как уже было отмечено, введение наполнителей смещает максимумы $tg\delta$ и ϵ'' дипольно-сегментальных потерь в сторону более высоких температур, а по частотной шкале в сторону низких частот. Для композиций на основе ЭС ЭД-Д смещение максимума не наблюдалось. Представление результатов в координатах $lg f_{max} - \frac{1}{T}$

показывает, что во всем исследованном интервале температур, наполненным ЭС, соответствуют меньшие значения f_{max} , чем для ненаполненных. Это говорит о том, что соответствующие времена релаксации больше для наполненных ЭС, чем для ненаполненных.

Сопоставление опытной температурной зависимости времен релаксации с рассчитанной по уравнению Вильямса, Ланделла, Ферри показало их хорошее согласие. Это говорит о том, что введение наполнителей не сопровождается изменением механизма процесса релаксации в полимерных композициях и релаксационное поведение таких систем согласуется с предсказанным теорией.

Представление экспериментальных результатов в координатах $\epsilon' - \epsilon''$ показало, что экспериментальные точки ложатся на кривую, которая является частью круга и описывается функцией распределения Коула-Коула. Расчет параметра распределения спектра времен релаксации α по методу круговых диаграмм Коула-Коула показал, что введение наполнителей в ЭС сопровождается увеличением α . Это свидетельствует о том, что изменение молекулярной подвижности, в результате введения наполнителя, приводит к расширению спектра времен релаксации. Расширение спектра времен релаксации отражает факт перераспределения их в наполненной системе. При этом

спектр времен расширяется как в сторону больших значений, так и в сторону малых. Первое связано с ограничивающим действием поверхности наполнителя, а второе с образованием более рыхлой упаковки и связанное с этим уменьшение времен релаксации некоторых групп. Хотя в ЭС ЭД-Л практически не наблюдается смещение релаксационного процесса, расширение спектра времен зарегистрировано. Это коррелирует с уменьшением скачка теплоемкости в наполненной ЭС ЭД-Л и служит доказательством наличия в наполненном полимере определенных слоев, обладающих измененной молекулярной подвижностью и более рыхлой структурой по сравнению с ненаполненным полимером.

Исследования молекулярной подвижности калориметрическим и диэлектрическим методами показали, что отверждение в присутствии наполнителей ЭС отличаются своими характеристиками молекулярного движения от ненаполненных. В наполненных ЭС наблюдается увеличение температуры стеклования, увеличение средних времен релаксации, расширение спектра времен релаксации, разрыхление структуры наполненных ЭС.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с современными представлениями о наполненных полимерах, развитых в работах Ю.С.Липатова, И.А.Ускова, В.П.Соломки и др. Введение в полимер наполнителя сопровождается образованием вокруг его частиц граничных слоев полимера. В результате ограничивающего действия поверхности в граничных слоях замедляются релаксационные процессы на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Результатом этого является более рыхлая упаковка граничных слоев. Ограничение подвижности в граничных слоях через межмолекулярное взаимодействие передается к слоям полимера, не прилегающим непосредственно к поверхности наполнителя.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию релаксационных процессов позволяют оценить вклад в свободную энергию

при $P = const$ процесса релаксации энтальпии и энтропии - термодинамических функций, отражающих соответственно энергетическую сторону активации процесса релаксации и возможность конформационных изменений в системе при этом процессе. В табл.8, в качестве примера, представлены результаты расчета для нескольких активационных состояний.

Как видно из табл.8 с увеличением концентрации наполнителей значения энтальпии остаются постоянными, а значения энтропии уменьшаются. Подобная картина наблюдается во всех исследованных композициях и говорит о том, что основным фактором определяющим изменение молекулярного движения в наполненных ЭС является энтропийный фактор, т.е. уменьшение конформационного набора молекул под действием поверхности наполнителя.

В пятой главе диссертации излагаются результаты экспериментального исследования температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности α , а также удельного объемного электрического сопротивления отвержденных наполненных и ненаполненных ЭС.

Температурный характер зависимостей λ/T для всех исследуемых ЭС и композиций на их основе подобен: линейное возрастание λ с повышением температуры в области стеклообразного состояния и уменьшение в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое.

Анализ полученных экспериментальных данных по изменению с температурой коэффициента λ , C_p и скорости распространения звука в ЭС показал, что ход температурных зависимостей коэффициента λ согласуется с представлениями фоновой теории теплопроводности и определяется главным образом температурным изменением

Таблица 3.

Концент- рация на- полнителя	ЭД-5 + слюда			ЭД-II + песок			
	$\lg \tau_e$	ΔH кДж/моль	ΔS кДж/моль.К	Концент- рация на- полнителя	$\lg \tau_e$	ΔH кДж/моль	ΔS кДж/моль.К
0	-5,00	2160	4,47	0	-4,24	4700	11,14
20	-5,00	2160	4,43	19	-4,24	4700	10,89
40	-5,00	2160	4,40	24	-4,24	4700	10,77
60	-5,00	2160	4,36	91	-4,24	4700	10,7

0	-4,26	4400	9,79	0	-3,29	7880	17,8
20	-4,26	4400	9,72	19	-3,29	7880	16,9
40	-4,26	4400	9,65	24	-3,29	7880	16,7
60	-4,26	4400	9,57	91	-3,29	7880	16,5

удельной теплоемкости. Это указывает на то, что обуславливающее рост теплоемкости, размораживание кинетических единиц цепей макромолекул и увеличение их подвижности способствует более активному их участию в процессе теплопереноса. Однако, увеличение интенсивности молекулярного движения имеет другую сторону, т.к. увеличение колебательного движения мостичных связей трехмерной структуры ЭС неизбежно должно приводить к более интенсивному рассеянию теплового потока и уменьшению значений λ . Этим и объясняется наблюдаемое уменьшение коэффициента теплопроводности ЭС и композиций на их основе при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Резкое увеличение свободного объема при переходе и возможность сегментального движения приводят к появлению дополнительных центров рассеяния теплового потока и, как результат, увеличению термического сопротивления.

Увеличение молекулярной массы исходных эпоксидных смол приводит к увеличению значений коэффициента λ отвержденных ЭС. Это объясняется тем, что с увеличением молекулярной массы в отвержденных ЭС /переход от ЭС ЭД-5 к ЭД-Л/ уменьшается число узлов пространственной сетки, являющихся центрами рассеяния тепловых волн. Кроме этого большая подвижность кинетических единиц макромолекул ЭС ЭД-Л также должна способствовать улучшению условий теплопереноса. Последнее обстоятельство, по-видимому, поясняет также различие значений коэффициента λ у ЭС ЭД-5 отвержденной ПЭПА и ФА. ЭС ЭД-5 отвержденная ПЭПА характеризуется менее жесткой структурой по сравнению с ЭД-5 отвержденной ФА и имеет большие значения λ .

Введение наполнителей в ЭС изменяет условия теплопереноса в них. Увеличение концентрации выбранных наполнителей сопровождается ростом λ во всех ЭС. Значения λ наполненных ЭС определяются

величиной коэффициентов λ полимера и наполнителя, величиной контактного термического сопротивления границы раздела фаз и изменением свойств полимерной матрицы под действием поверхности наполнителя.

В области концентраций $0 \div 60$ в.ч. величина изменения коэффициента λ композиций коррелирует с изменением свойств полимерной матрицы, происходящих в результате действия наполнителя. Для оценки этой корреляции были проведены измерения скорости распространения ультразвука, величины чувствительной к изменениям структуры и жесткости структурного каркаса наполненных ЭС.

Для сопоставления этих характеристик были взяты их относительные изменения $\Delta\lambda/\lambda$ и $\Delta v/v$. Графическое изображение зависимостей $\Delta\lambda/\lambda = f(\Delta v/v)$ представляет собой прямые линии. Из этого следует, что изменение жесткости структурного каркаса ЭС под действием поверхности наполнителя, подтверждаемое увеличением скорости звука в наполненных ЭС, улучшает и теплоперенос в наполненных ЭС.

Этот факт говорит о том, что теплопроводность композиций ЭС не является аддитивной величиной.

Экспериментально полученные значения λ для наполненных ЭС больше соответствующих значений, полученных по формулам Максвелла-Эйкена и Бруггемана. Не идентичен и характер концентрационных зависимостей λ для рассчитанных и экспериментальных значений. Поэтому надежные расчетные значения коэффициента λ для композиций на основе ЭС могут быть получены только с учетом теплопроводности части полимера, подвергшегося влиянию твердой поверхности наполнителя, теплопроводности полимера в объеме и теплопроводности наполнителя.

Сопоставление экспериментальных результатов по исследованию теплопроводности, удельного объемного электрического сопротивления и литературных данных по исследованию диффузии позволяет заключить, что процессы переноса /теплопроводность, электропроводность, диффузия/ в стеклообразном состоянии ЭС связаны с локальными процессами изменения конформации небольших участков макроцепей, между тем как в высокоэластическом состоянии процессы переноса обусловлены движением больших кинетических элементов, захватывающих более значительный объем, и свидетельствуют о наличии корреляции между результатами теплофизических и диэлектрических измерений, если их рассматривать с единой точки зрения - изменения молекулярной подвижности структурных элементов полимера.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Анализ исследований о влиянии минеральных наполнителей на молекулярную подвижность и процессы переноса в эпоксидных смолах позволяет заключить следующее:

1. Экспериментальные исследования процесса стеклования калориметрическим методом ненаполненных и наполненных эпоксидных смол и интерпретация его с помощью теории свободного объема показали, что введение наполнителей обуславливает:

- а/ увеличение значений энергии E_h , необходимой для преодоления когезионных сил, что отражает факт увеличения энергии проявления сегментального движения;
- б/ увеличение мольного дырочного объема, что говорит о более рыхлой упаковке наполненных эпоксидных смол;
- в/ увеличение доли полимера, связанного поверхностью наполнителя;

г/ рост температуры стеклования наполненных эпоксидных смол.

2. Исследованием дипольно-сегментального релаксационного процесса в эпоксидных смолах установлено, что:

- а/ введение минеральных наполнителей сопровождается увеличением времен релаксации дипольно-сегментальных процессов и расширением их спектра;
- б/ расчетные и экспериментальные температурные зависимости времен релаксации наполненных эпоксидных смол совпадают; этот факт свидетельствует о том, что введение наполнителя не сопровождается изменениями механизма процесса релаксации в наполненных системах и релаксационное поведение таких систем согласуется с предсказанным теорией.

3. Оценка вклада в свободную энергию при $\rho = const.$ активации процесса релаксации энтальпии и энтропии /функций, отражающих соответственно энергетическую сторону процесса активации и возможность конформационных изменений в системе/ показала, что изменение молекулярной подвижности наполненных эпоксидных смол обусловлено в основном уменьшением конформационного набора под действием поверхности наполнителя. Подобная картина наблюдается во всех исследованных системах и не указывает на влияние природы поверхности выбранных наполнителей на изменение молекулярной подвижности.

4. Показано, что полученные результаты по исследованию коэффициента теплопроводности ненаполненных и наполненных эпоксидных смол качественно согласуются с фононной теорией теплопроводности.

5. Сопоставление изменения коэффициента теплопроводности

наполненных эпоксидных смол с изменением жесткости структурного каркаса в них под действием наполнителя показало пропорциональную связь между ними. Это говорит о том, что вероятной причиной увеличения коэффициента теплопроводности наполненных эпоксидных смол является изменение молекулярного движения под действием наполнителей.

6. На основании сопоставления экспериментальных и расчетных данных показано, что в случае наполненных эпоксидных смол использование формул смешения для расчета коэффициента теплопроводности матричных гетерогенных систем возможно лишь при учете структурных превращений, происходящих при этом в полимерной матрице.

7. На основе анализа литературных данных и полученных экспериментальных результатов установлено наличие корреляции между явлениями переноса /теплопроводностью, электропроводностью, диффузией/ в исследуемых эпоксидных композициях.

8. Сопоставление результатов изменения свойств эпоксидных смол в композиции с долей связанного полимера в системе показывает, что изменение свойств эпоксидных смол в композиции определяется количеством полимера, находящегося в граничных слоях. Общие же свойства полимерной фазы в наполненной системе складываются из свойств полимера в граничном слое и объеме.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на Второй республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям /Киев, 1970/; на Первой республиканской конференции молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений /Киев, 1972/; на Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /Нальчик, 1973/; на научных конференциях КИИ им. Горького /Киев, 1970-1974/, а также опубликованы в следующих работах:

1. Душенко В.П., Шут Н.И., Краснотки Ю.Н., Барановский В.М., Гойрман А.Ш., Меньшилов Н.Е., Дугинов В.Б., Луцицкий П.Г. Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплофизические свойства полиформальдегида и эпоксидной смолы ЭД-5. Вторая республиканская

конференция по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докладов. "Наукова думка", К., 1970, стр.80.

2. Душенко В.П., Краснобокий Ю.Н., Дугинов В.Е., Луцк П.П. Некоторые теплофизические свойства эпоксидных композиций. Сб. Теплофизические свойства полимерных материалов и теплообменные процессы в легкой промышленности. Изд. КТИП, Киев, 1971, стр.61.

3. Краснобокий Ю.Н., Душенко В.П., Дугинов В.Е., Оленко Я.В. Диэлектрические свойства эпоксидных компаундов. Сб. Физика твердого тела. Изд. КПИ им. А.М.Горького, Киев, 1972, стр.136.

4. Дугинов В.Е., Душенко В.П., Краснобокий Ю.Н. Исследование молекулярной подвижности в эпоксидных компаундах диэлектрическим методом. Сб. Физика твердого тела. Изд. КПИ им. А.М.Горького, Киев, 1972, стр.139.

5. Дугинов В.Е., Смола В.Н., Доляк В.П. Термическое расширение некоторых ненаполненных и наполненных полимеров. Первая республиканская конференция молодых ученых по химии и физико-химии высокомолекулярных соединений. Тезисы докладов. "Наукова думка", Киев, 1972, стр.49.

6. Краснобокий Ю.Н., Душенко В.П., Дугинов В.Е., Барановский В.М., Кручкова М.С., Смола В.Н. Теплофизические свойства наполненных пластифицированных эпоксидных смол. Сб. Теплофизика и теплотехника. Выпуск 21. "Наукова думка", Киев, 1972, стр.147.

7. Краснобокий Ю.Н., Душенко В.П., Дугинов В.Е., Барановский В.М., Луцицкий П.Г. Исследование влияния наполнителей и пластификаторов на молекулярную подвижность в эпоксидной смоле диэлектрическим методом. Известия высших учебных заведений. Краткие сообщения и письма в редакцию, № 4, Изд. Томского университета, Томск, 1972, стр.149.

8. Душенко В.П., Дугинов В.Е., Смола В.Н. Влияние дисперсных наполнителей на структуру и теплофизические свойства некоторых кристаллических и аморфных полимеров. Научная конференция по химии и физике полимеров. Тезисы докладов, Нальчик, 1978, стр.76.

9. Левандовский В.В., Барановский В.М., Даниленко Е.Е., Смола В.Н., Дугинов В.Е. Исследование влияния структурных факторов на теплофизические свойства ненаполненных и наполненных полимеров. Поверхностные явления в дисперсных системах. Реферативная информация, выпуск 2, "Наукова думка", Киев, 1978, стр.50.

10. Дугинов В.Е., Краснобокий Ю.Н., Смола В.Н., Оленко Я.В. Теплоемкость и стеклование в наполненных эпоксидных смолах. Сб. Актуальные вопросы физики твердого тела. Изд. КПИ им. А.М.Горького, Киев, 1978, стр.98.

11. Дугинов В.Е., Смола В.Н., Багацкий Н.А., Краснобокий Ю.Н. Влияние наполнения на теплофизические свойства эпоксидной смолы. Сб. Теплофизика и теплотехника. Выпуск 29, "Наукова думка", Киев, 1975, стр.116.

12. Дугинов В.Е., Краснобокий Ю.Н. О теплопереносе в оксидных композициях. В сб. Вопросы физики вещества и дисперсных систем. Изд. КГПИ им. А.М.Горького, Киев, 1975, стр.91.

БФ 17350 . . . Подписано к печати 10-II-76г. Объем : : 1,5 . . . п. л.

Формат 60x84/16 Тираж . 200 . . . Зак. 62308

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Репина, 4.

