

**ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ
ЖУРНАЛ**

ТОМ XX, № 5

Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»

МИНСК 1971

УДК 536.2.081.7:541.6

В. П. Дуценко, Ю. Н. Краснобокий

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В НАПОЛНЕННОЙ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ

Представлены результаты экспериментального исследования зависимости основных теплофизических коэффициентов (C_p , λ и a) эпоксидной смолы ЭД-5 от температуры и концентрации введенных наполнителя и пластификаторов.

Среди новых материалов, имеющих большое промышленное значение, широкое применение находят наполненные полимеры. Особенно широким диапазоном применения отличаются наполненные эпоксидные смолы (ЭС). Изучение усиления ЭС главным образом проводится исследованием их физико-химических и механических свойств [1, 2]. Для работ этого профиля характерна большей частью просто константация экспериментальных данных, характеризующих свойства исследуемых композиций. Для решения важных задач прогнозирования оптимальных свойств наполненных композиций, эксплуатируемых в различных тепловых режимах, и выяснения механизма взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем могут быть использованы концентрационные и температурные зависимости их теплофизических свойств.

Нами проведены исследования влияния наполнителя — кварцевого песка (КП) и пластификаторов дибutilфталата (ДБФ) и тиокола (НВБ-1) на теплофизические свойства (C_p , λ , a) ЭС ЭД-5.

Для определения зависимостей $\lambda(T)$ и $a(T)$ была использована методика [3], а для $C_p(T)$ — методика [4]. Погрешность определения теплофизических характеристик этими методиками не превышала 5%.

Предварительно отмученный кварцевый песок подвергался термообработке и травлению в соляной кислоте для удаления органических примесей и затем отмывался в дистиллированной воде до исчезновения реакции на хлор. Перед введением в смолу КП высушивался до абсолютно сухого состояния. Частицы наполнителя имели размер $d < 50$ мкм. ЭС и пластификаторы ДБФ и НВБ-1 использовались выпускаемые химической промышленностью СССР с характеристиками, данными в соответствующих ГОСТ и ТУ. Отверждение всех композиций проводилось полиэтиленполиамином (ПЭПА) — 10 в. ч. от веса смолы.

На рис. 1 представлены зависимости $C_p(T)$ ЭС ЭД-5, наполненной КП, пластифицированной различными количествами ДБФ и НВБ-1, наполненной КП и пластифицированной ДБФ, наполненной КП и пластифицированной НВБ-1.

Из рис. 1, а видно, что зависимости $C_p(T)$ для всех наполненных композиций имеют возрастающий характер с увеличением температуры.

*) На рис. 1 и 2 приведены кривые, усредненные по 3–6 измерениям.

С увеличением концентрации наполнителя абсолютные значения C_p уменьшаются. При температуре стеклования (T_c) наблюдается скачок теплоемкости (ΔC_p), величина которого уменьшается с увеличением концентрации КП. T_c , определенная как средняя температура области скачка теплоемкости [5], с увеличением концентрации наполнителя сдвигается в сторону более высоких температур. Аналогичное изменение

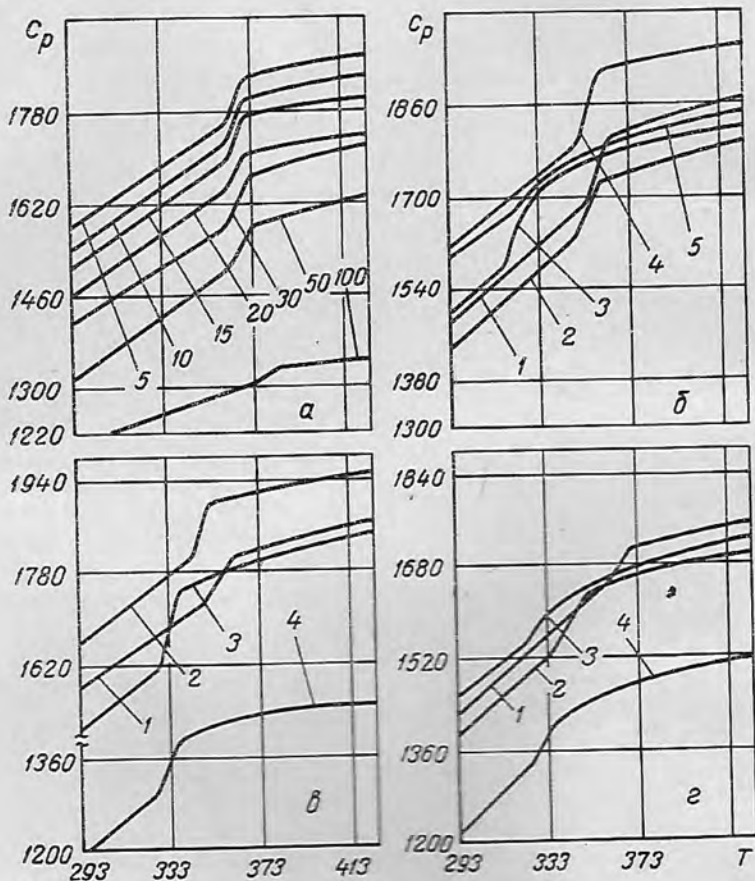


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p , дж/кг·град композиций: а — ЭД-5+КП, цифры у кривых — количество КП в весовых частях от веса смолы; б — 1—ЭД-5; 2—ЭД-5+1 в. ч. ДБФ; 3—ЭД-5+15 в. ч. ДБФ; 4—ЭД-5+5 в. ч. НВБ-1; 5—ЭД-5+30 в. ч. НВБ-1; в — 1—ЭД-5+20 в. ч. КП+5 в. ч. ДБФ; 2—ЭД-5+20 в. ч. КП+10 в. ч. ДБФ; 3—ЭД-5+20 в. ч. КП+15 в. ч. ДБФ; 4—ЭД-5+100 в. ч. КП+15 в. ч. ДБФ; г — 1—ЭД-5+20 в. ч. КП+10 в. ч. НВБ-1; 2—ЭД-5+20 в. ч. КП+20 в. ч. НВБ-1; 3—ЭД-5+20 в. ч. КП+30 в. ч. НВБ-1; 4—ЭД-5+20 в. ч. КП+30 в. ч. НВБ-1

указанных свойств было обнаружено нами и для других наполненных аморфных полимеров [6].

При анализе полученных экспериментальных данных следует иметь виду, что введение в реакционную смесь частичек твердой фазы, очевидно, прежде всего отразится на эффективности процесса шивки, т. е. на густоте и гомогенности образующейся пространственной сетки ЭС. Повышение T_c и понижение значений C_p наполненной ЭС, может быть связано либо с повышением густоты пространственной сетки, либо со связыванием некоторой части макромолекул с поверхностью наполнителя.

Исследования сорбции [7] и диффузии газов [8] через наполненные системы показали, что плотность упаковки макромолекул в последние

ниже, чем в ненаполненных образцах, что объясняется [9] уменьшением конформационной энтропии полимера в результате ограничений, накладываемых твердой поверхностью. В [10] изучалась сорбция водяных паров наполненными и ненаполненными ЭС. На основе анализа изменения термодинамических функций таких систем был сделан вывод о наличии областей локальной упорядоченности полимера, находящегося вблизи поверхности частиц наполнителя. Существование таких упорядоченных областей и процесс их формирования был исследован Зубовым с сотрудниками [11]. В результате электронномикроскопического исследования эпоксидных покрытий было показано [11], что в ЭС вокруг частиц наполнителя происходит образование упорядоченных структур из надмолекулярных образований глобулярного типа, размер которых зависит от количества наполнителя в системе. Таким образом, можно считать доказанным, что взаимодействие ЭС с наполнителями происходит на надмолекулярном уровне, что согласуется с общепринятой в настоящее время точкой зрения о механизме взаимодействия полимеров с наполнителями [9].

Поскольку величина теплоемкости определяется вкладом всех видов молекулярной подвижности всех макромолекул, то уменьшение C_p с увеличением содержания наполнителя объясняется увеличением числа надмолекулярных образований, связанных твердой поверхностью, и уменьшением вклада подвижности макромолекул, образующих эти структуры, в величину C_p . Наблюдаемое некоторое повышение T_c объясняется замедлением релаксационных процессов в наполненных системах в результате ограничения подвижности макромолекул и их агрегатов, находящихся вблизи границы раздела [9]. Подтверждением этому может служить противоположный характер расположения кривых $C_p(T)$ систем, в которых межмолекулярное взаимодействие ослаблено введением пластификаторов (рис. 1, б). Последние, уменьшая межмолекулярное взаимодействие в ЭС, приводят к повышению подвижности ее структурных элементов. Это приводит в общем случае к возрастанию значений C_p и снижению T_c таких систем [9, 12]. На рис. 1, в и г представлены зависимости $C_p(T)$, выражающие конкурирующее влияние пластификаторов и наполнителя на подвижность макромолекул и структуру ЭС. В области небольших запылений при одинаковом содержании наполнителя (20 в.ч.) введение различных количеств пластификаторов оказывает на эти композиции аналогичное влияние, как и на чистый ненаполненный полимер, и лишь значительные наполнения приводят к существенному уменьшению значений C_p (рис. 1, в, г; кривые 4), т. е. в области малых наполнений свойства наполненных пластифицированных композиций в основном определяются количеством введенного пластификатора. Следует также отметить, что при содержаниях ДБФ выше 15—20 в. ч., а НВБ-1 выше 30 в. ч. увеличение концентрации наполнителя не приводит к заметному увеличению T_c . Это еще раз подтверждает тот факт, что последняя зависит главным образом не от термодинамической, а от кинетической гибкости цепей, которая определяется интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, зависящей от концентрации полярных функциональных групп и прочности связей между ними. В нашем случае большие концентрации пластификаторов, по-видимому, настолько разрыхляют трехмерную сетку смолы и ослабляют межмолекулярное взаимодействие, что увеличение концентрации наполнителя не повышает T_c таких систем. Некоторые отличия в расположении кривых $C_p(T)$ пластифицированных систем (рис. 1, б) объясняются различными типами пластификации при введении ДБФ и НВБ-1. Первый является внешним пластификатором ЭС, а НВБ-1 — структурным [2, 12].

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $\lambda(T)$ и $a(T)$ для систем ЭД-5+КП. Температурные зависимости коэффициентов λ и a для чистой незаполненной смолы ЭД-5 изучались нами ранее [13]. Были получены линейные зависимости λ и a от температуры в интервале 293—353 °К. Зависимости $\lambda(T)$ систем, наполненных КП, также имеют медленно возрастающий характер с увеличением температуры со слабым отклонением от линейности. По Дебаю

$$\lambda = 1/3 \rho C_p u_{зв} \bar{l}.$$

Очевидно, что кривые $\lambda(T)$ будут зависеть от характера изменения величин $\rho(T)$, $C_p(T)$, $u_{зв}(T)$, $\bar{l}(T)$. Известно, что средняя длина свободно-

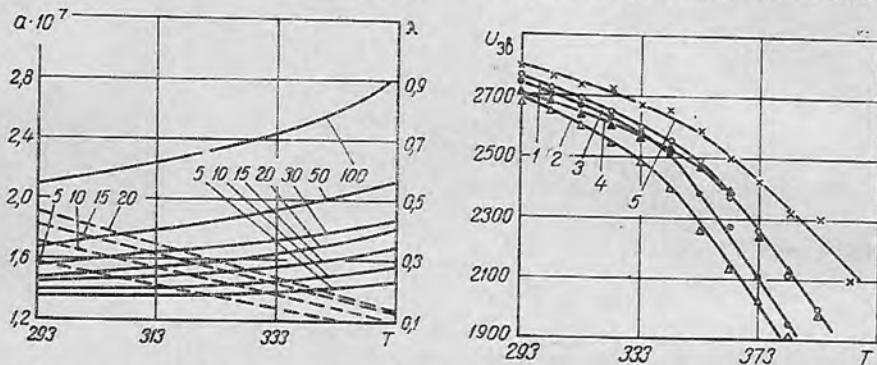


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов λ , $\text{вт/м} \cdot \text{град}$ (сплошные линии) и a , $\text{м}^2/\text{сек}$ (штриховые) смолы ЭД-5, наполненной КП. Цифры у кривых—количество КП в в. ч. от веса смолы

Рис. 3. Температурная зависимость скорости звука $u_{зв}$, м/сек для композиций: 1—ЭД-5; 2—ЭД-5+10 в. ч. ДБФ; 3—ЭД-5+10 в. ч. НВБ-1; 4—ЭД-5+10 в. ч. КП; 5—ЭД-5+100 в. ч. КП

го пробега фононов \bar{l} , а также плотность ρ аморфных полимеров с повышением температуры уменьшаются. Зависимость скорости распространения звука в ЭС от температуры определялась нами импульсным методом ударного возбуждения волн [14] на частоте $f=0,98 \text{ мГц}$. Экспериментальные кривые, представленные на рис. 3, показывают уменьшение $u_{зв}$ с увеличением температуры для всех композиций. Видно также, что в области высокоэластического состояния абсолютные значения $u_{зв}$ уменьшаются, что свидетельствует об изменении упругих свойств структуры полимера. Таким образом, с увеличением температуры в (1) возрастает только коэффициент C_p (рис. 1), все остальные величины уменьшаются. Этим, по-видимому, и объясняется слабый рост кривых $\lambda(T)$ при повышении температуры.

С увеличением концентрации наполнителя коэффициент λ возрастает по абсолютной величине. Однако при малых наполнениях КП прирост увеличения λ небольшой. Это объясняется, по-видимому, тем, что в этом случае теплоперенос осуществляется полностью посредством полимерной матрицы, а образование надмолекулярных структур у поверхности частиц наполнителя увеличивает размеры таких дефектов в объеме полимера и способствует рассеянию теплового потока, что приводит к снижению роли наполнителя в процессе теплопередачи. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя (выше 50 в. ч.) приводит к значительному увеличению значений λ за счет вклада в теплопроводность систем теплопроводности наполнителя.

Характер изменения зависимостей $a(T)$ вытекает из анализа соотношения $a = \lambda / C_p$ и определяется характером зависимости от температуры величин, входящих в эту формулу. Увеличение концентрации КП приводит к увеличению абсолютных значений a (рис. 2, штриховые линии).

Введение пластификаторов ДБФ и НВБ-1 в наполненные системы приводит к увеличению значений коэффициентов λ и a . С нашей точки зрения это может быть объяснено уменьшением контактного термического сопротивления в поверхностных слоях полимер-наполнитель, а также, по-видимому, уменьшением рассеяния теплового потока структурными элементами сетки полимера, окруженными средой пластификатора.

Проведенное исследование показывает, что при интерпретации экспериментальных данных по исследованию теплофизических свойств наполненных полимеров необходимо учитывать возмущающее действие твердой поверхности частиц наполнителя на свойства полимерной матрицы.

Обозначения

C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; λ — коэффициент теплопроводности; a — коэффициент температуропроводности; ΔC_p — скачок удельной теплоемкости; T_g — температура стеклования; ρ — плотность; u_{zv} — скорость звука; l — средняя длина свободного пробега фононов; f — частота.

Nomenclature

C_p , specific heat capacity at constant pressure; λ , thermal conductivity; a , thermal diffusivity; ΔC_p , specific heat capacity discontinuity; T_g , glass transition temperature; ρ , density; u_{zv} , sound velocity; l , mean free path length of phonones; f , frequency.

Figure Captions

Fig. 1. Specific heat capacity C_p , J/kg·deg versus temperature for various compositions. Figures near curves show amount of quartz sand (KII) weight fractions relative to resin weight.

Fig. 2. Coefficients λ , W/m·deg (solid lines) and a , m²/sec (dashed lines) of resin ЭД-5 filled with quartz sand and versus temperature. Figures near curves show amount of quartz sand weight fractions relative to resin weight.

Fig. 3. Sound velocity u_{zv} m/sec versus temperature for various compositions.

Summary

It is shown that quartz sand introduction into epoxy resin ЭД-5 brings to limitation of mobility of structural elements of polymer due to limitations laid by solid surface of filler particles. Introduction of plasticizers leads to decreasing intermolecular action in epoxy resin and increasing mobility of its structural elements. The change in mobility influences the value and nature of temperature dependence of thermophysical parameters of the compositions under study.

Литература

1. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. Л., Судостроение, 1967.
2. Бахарева В. Е., Конторовская И. А., Петрова Л. В. Эпоксидные теплопластики в судовом машиностроении. Л., Судостроение, 1968.
3. Платунов Е. С. Изв. вузов. Приборостроение, 1, 83, 1961; 4, 90, 1961.
4. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Пластмассы, № 7, 57, 1965.
5. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968.
6. Тытющенко В. С., Дущенко В. П., Соломко В. П., Галинская В. И. Пластмассы, № 1, 51, 1970.
7. Kwei T. K., Kumins C. A. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1483, 1964.
8. Kwei T. K., Arnheim W. M. J. Polymer. Sci., C 10, 103, 1965.

9. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. К., «Наукова думка» 1967.
10. Kwei T. K. J. Polymer Sci., **A3**, 3229, 1965.
11. Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П. И. Высокомолек. соед. № 2, 407, 1969.
12. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967.
13. Барановский В. М., Дущенко В. П., Шут Н. Краснобокий Ю. Н. Пластмассы, № 9, 66, 1967.
14. Auberger M., Rinchart J. J. Appl. Phys., № 2, 32, 196

[22.IV 1970 г.]

*Государственный педагогический институт
им. А. М. Горького,
г. Киев*