

**ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ**

ФИЗИКА

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

4·72

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Ю. Н. КРАСНОБОКИЙ, В. П. ДУЩЕНКО, В. Е. ДУГИНОВ, В. М. БАРАНОВСКИЙ,
П. Г. ЛУЧИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Применение эпоксидных смол (ЭС) и компаундов на их основе в качестве электрической изоляции повлекло за собой широкое изучение их диэлектрических свойств [1—3]. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, изучается влияние различных ингредиентов на температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$, ϵ' и ρ_v исследуемых композиций и обсуждение результатов ведется с точки зрения улучшения или ухудшения свойств последних. Однако известно, что все макроскопические физические свойства полимеров

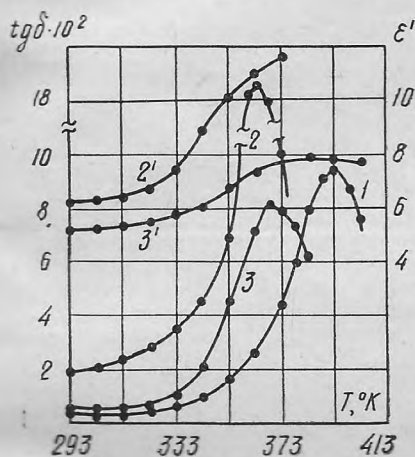


Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1—3) и ϵ' (2', 3') от температуры смолы ЭД-5 (1) пластифицированной ДБФ (2, 2') и тиоколом (3, 3'): 2—10 вес. ч., 3—20 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы

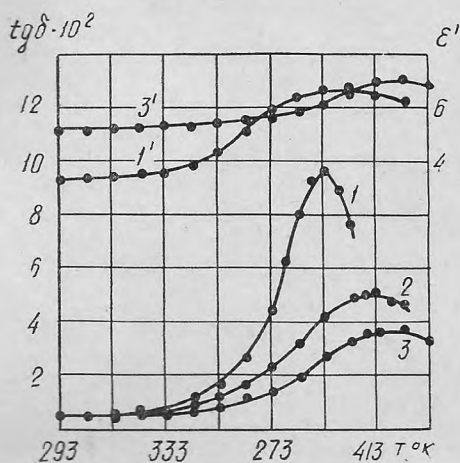


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (1—3) и ϵ' (1', 3') от температуры смолы ЭД-5 (1, 1'), наполненной SiO_2 : 2—50 вес. ч.; 3, 3'—100 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы

определяются многообразием различных форм теплового молекулярного движения в них [4]. Поэтому представляется важным изучить влияние различных наполнителей и пластификаторов на изменение параметров $\operatorname{tg} \delta$, ϵ' и ρ_v именно с этой точки зрения — изменения в их присутствии характера молекулярного движения в ЭС. Такие исследования дают возможность выработать общие принципы подбора наполнителей и пластификаторов для успешного решения вопросов прогнозирования полимерных материалов с наперед заданным комплексом свойств.

В качестве наполнителей использовались прокаленный кварцевый песок SiO_2 ($d \leq 50$ мкм) и каолин Просняновского месторождения; в качестве пластификаторов — дибutilфталат (ДБФ) и тиокол НВБ-1. Приготовление композиций производилось по методике [5], а исследование их зависимостей $\operatorname{tg} \delta(T)$, $\epsilon'(T)$ и $\rho_v(T)$ — с помощью аппаратуры, описанной в [6]. Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' проведены на частоте $f = 2 \cdot 10^6$ гц.

Данные, представленные на рис. 1—3, свидетельствуют о том, что наполнители и пластификаторы оказывают значительное влияние как на величину, так и на характер зависимости от температуры параметров $\operatorname{tg} \delta$, ϵ' и ρ_v смолы ЭД-5.

Увеличение значений $\operatorname{tg} \delta$ при введении ДБФ (рис. 1) связано с увеличением концентрации полярных групп в единице объема полимера [7] ввиду значительной полярности молекул ДБФ [8]. Уменьшение же абсолютного значения $\operatorname{tg} \delta$ систем с тиоколом связано с уменьшением полярности получающегося эпоксиполисульфидного сополимера в результате реакции эпоксидных групп смолы с меркаптановыми группами тиокола [9].

Введение пластификаторов приводит также к сдвигу области $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ ЭС в сторону более низких температур. Это свидетельствует об уменьшении наиболее вероятного времени релаксации дипольно-сегментальных потерь, что указывает на повышение в этом случае молекулярной подвижности в полимере.

Следует указать также, что снижение температур, соответствующих $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$, происходит более интенсивно в системах с ДБФ, чем с тикоолом. Это соответствует межпачечному и внутривпачечному механизмам пластификации этими веществами ЭС [10] и подтверждается аналогичным изменением температур стеклования (T_c), определенных нами при исследовании удельной теплоемкости этих композиций.

Введение наполнителя — кварцевого песка, наоборот, сдвигает область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ в сторону более высоких температур (рис. 2). Это свидетельствует об увеличении времени дипольно-сегментальной релаксации ЭС, т. е. о замедлении протекания релаксационных процессов на границе раздела фаз, что является причиной ограничения подвижности структурных элементов ЭД-5 твердой поверхностью наполнителя вследствие энергетического взаимодействия компонентов [11], а также обеднением конформационного набора макромолекул ЭС вследствие чисто геометрических причин [12].

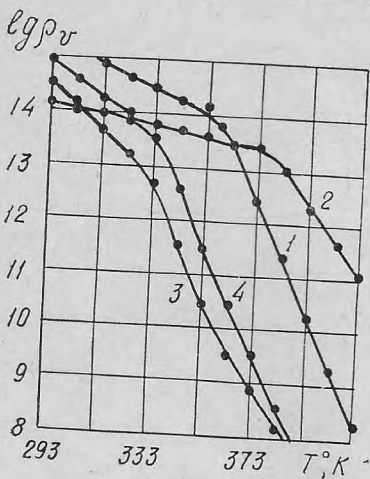


Рис. 3. Температурная зависимость ρ_v (ом·см) смолы ЭД-5 (1), наполненной SiO_2 (2—100 вес. ч.) и пластифицированной ДБФ (3—10 вес. ч.) и тикоолом (4—20 вес. ч.)

качественно аналогичное влияние на подвижность кинетических единиц смолы ЭД-5 оказывает и каолин. Абсолютные же значения $\text{tg } \delta$ каолин увеличивает. Это обусловлено различиями в значениях собственных диэлектрических параметров песка и каолина.

Приведенные на рис. 1, 2 значения ϵ' показывают, что она увеличивается во всех системах с пластификаторами и наполнителями. Изменение подвижности структурных элементов оказывает значительное влияние также на очень важную характеристику электроизоляционных свойств ЭС — ее удельное объемное сопротивление ρ_v .

Уменьшение значений ρ_v чистой смолы при увеличении температуры свидетельствует о постепенном повышении подвижности элементов ее структуры и улучшении условий перемещения носителей заряда. В высокоэластическом состоянии ЭС появляется возможность сегментального движения и связанная с ней кооперативность в передвижении носителей [13]. Это вызывает значительное уменьшение значений ρ_v , что и выражается резким изломом кривых $\rho_v(T)$ при T_c (рис. 3).

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют также о том, что величина ρ_v уменьшается при введении в ЭС как наполнителей, так и пластификаторов [2, 3]. Это объясняется увеличением числа носителей заряда за счет примесей, вносимых наполнителями и пластификаторами, значительно меньшими, по сравнению со смолой, собственными значениями ρ_v этих добавок, а также за счет увеличения подвижности носителей при пластификации полимера [13].

Проведенное исследование показывает, что выбор соответствующих наполнителей и пластификаторов позволяет в широких пределах изменять подвижность структурных элементов ЭС и регулировать таким образом ее свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К. И. Черняк. Эпоксидные компаунды и их применение. «Судостроение», Л., 1967. [2] Е. К. Доберер. Вестник электропромышленности, № 12, 16, 1962; Пластмассы, № 3, 32, 1962. [3] Р. М. Кессених, А. Ф. Калганов, Л. А. Коршунова. Изв. вузов СССР, Физика, № 11, 129, 1967; № 10, 133, 1969; Пластмассы, № 10, 46, 1969. [4] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967. [5] В. М. Барановский, В. П. Дущенко, Н. И. Шут, Ю. Н. Краснобокий. Пластмассы, № 9, 66, 1967. [6] В. П. Дущенко, Ю. Н. Краснобокий, В. М. Барановский. Заводская лаборатория, № 10, 1277, 1969. [7] G. P. Michailow. Makromol. Chem., 35, 26, 1960. [8] К. Тиниус. Пластификаторы, «Химия», М.—Л., 1964. [9] И. М. Гурман, А. С. Фрейдин, М. С. Акутин. Пластмассы, № 6, 34, 1967. [10] В. Е. Бахарева, И. А. Конторовская, Л. В. Петрова. Эпоксидные стеклопластики в судовом машиностроении,

«Судостроение», Л., 1968. [11] К. А. Андрианов, Т. Ф. Дацко, Э. А. Джавахишвили и др. Пластмассы, № 4, 50, 1969. [12] Ю. С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», К., 1967. [13] Б. И. Сажин. Электропроводность полимеров, «Химия», М.—Л., 1965.

Уманский пединститут
имени П. Г. Тычины

Поступило в редакцию
4 февраля 1971 г.

УДК 538.69 : 539.124

М. И. БИЧУРИН, В. П. ЗАХАРОВ, В. А. ЛЫСЕНКО, А. И. СОЛДАТОВ

ЭЛЕКТРОПОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ В ПАРАМАГНИТНОМ РЕЗОНАНСЕ ИОНА Fe^{3+} В РЯДУ ВОЛЬФРАМИТА

В данном сообщении приводятся предварительные результаты исследования электрополевого эффекта в спектрах ЭПР иона Fe^{3+} в кристаллах $ZnWO_4$ и $MgWO_4$. Эффект экспериментально изучен при ориентации электрического поля $\vec{E} || X(b)$ в следующих магнитных плоскостях: XZ ; XY ; XZ' ; XZ'' , где Z' , Z'' — следы в плоскости YZ под углом $\Theta = 30^\circ, 60^\circ$ соответственно в случае $ZnWO_4$, и XZ ; XZ' , Z' — след в плоскости YZ под углом $\Theta = 75^\circ$ в случае $MgWO_4$. Приложенное электрическое поле составило 670 кВ/см для $ZnWO_4$ и 500 кВ/см для $MgWO_4$ и приводило к полному расщеплению линий ЭПР иона Fe^{3+} , соответствующих переходу $| + \bar{3}/2 \rangle \rightarrow | - \bar{3}/2 \rangle$.

Т а б л и ц а

R_{ijk} МГц/кВ/см	Кристалл		
	$CdWO_4$	$ZnWO_4$	$MgWO_4$
$-D$ ГГц	26,63	21,15	20,6
$-E$ ГГц	3,55	5,15	5,22
$R_{133} + 1,35 (R_{122} - R_{111})$	0,19 [3]	0,275	0,29

Интерпретация экспериментальных результатов проведена для главных направлений магнитного поля $\vec{H} || X, Y, Z$ и позволила определить следующую комбинацию параметров:

$$R_{133} + 1,35 (R_{122} - R_{111}).$$

Полученные величины представлены в таблице, где для сравнения приведены результаты для Fe^{3+} в $CdWO_4$ ($R_{133} = 0,03$ МГц/кВ/см, $R_{122} - R_{111} = 0,12$ МГц/кВ/см). Данные таблицы указывают на существование корреляции между найденной комбинацией R_{ijk} и константой E спинового гамильтониана в гомологическом ряду вольфрамитов.

Подробные результаты будут опубликованы позднее.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Peter, L. G. Van Utiert, I. Mock. Adv. in Quant Electron. ed. by I. R. Singer, 435, Colum. Univ. Press, N. Y., 1961. [2] M. Peter. Phys. Rev., **113**, 801, 1959. [3] М. И. Бичурин, П. Я. Волков, В. П. Захаров, Е. С. Коваленко, В. А. Сенькив, А. И. Солдатов, С. И. Чуняева. ФТТ, **13**, 720, 1971.

Томский институт автоматизированных систем
управления и радиоэлектроники

Поступило в редакцию
19 февраля 1971 г.