

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. М. КЕССЕНИХ, А. В. ПЕТРОВ, Л. А. КОРШУНОВА

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной
и кабельной техники)

Величина температурного коэффициента объемного расширения (β) имеет существенно важное значение при армировании металлов пластмассами, при заливке обмоток электрических машин и т. д. Большое различие β применяемых материалов приводит к большим внутренним напряжениям в изоляционной конструкции. Эти напряжения представляют большую опасность при резкой смене температур.

Как известно, для полимеров наблюдается плавный перегиб кривых в температурном ходе для температурного коэффициента объемного расширения, причем этот плавный перегиб кривых наблюдается в температурной области, в которой время воздействия или измерения и время релаксации примерно равны друг другу. Другими словами, этот плавный перегиб соответствует температурному интервалу перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и связан с температурой размягчения (стеклования) — T_c . Сказанное имеет место как для термопластичных, так и для термореактивных полимеров с той лишь разницей, что времена релаксации этих двух типов полимеров заметно отличаются.

Многие свойства полимеров пытаются объяснить с точки зрения свободного объема, который представляют как дырки порядка молекулярных (мономерных) размеров или пустоты, связанные с нерегулярностью упаковки цепей полимера. В частности, коэффициент теплового расширения выше T_c интерпретируют как увеличение свободного объема с повышением температуры, а не связывают с ангармоничностью колебаний, характерной для кристаллических тел. В работе [1] показано, что свободный объем всех полимеров при T_c должен иметь постоянное значение. Развивая указанное положение в работе [2], была установлена величина доли свободного объема (f_c) при температуре стеклования для большинства полимерных систем

$$f_c = 0,025 \pm 0,003, \quad (1)$$

где $f_c = \frac{v_c}{v}$ (v_c — свободный объем, v — удельный объем).

В работе [2] излагается теория приведенных переменных, разработанная Вильямсом, Ланделлом и Ферри (ВЛФ). Температурная зависимость времени релаксации связана определенным образом с величиной свободного объема, который обуславливает подвижность макромолекул вблизи температуры стеклования.

Указанная зависимость имеет вид

$$\lg a_T = - \frac{\left(\frac{B}{2,3} \cdot f_c\right) \cdot (T - T_c)}{\frac{f_c}{\beta_f} + T - T_c}, \quad (2)$$

где a_T — отношение времени релаксации при температурах T и T_c ;

$$\beta_f = \beta_b - \beta_c;$$

β_f — разница между коэффициентами объемного расширения выше и ниже T_c ;

B — константа, близкая к единице;

f_c — доля свободного объема.

Экспериментальная проверка уравнения (2) в работе [3] показала, что доля свободного объема существенно больше универсального значения. Это расхождение автор объясняет тем, что в теории ВЛФ доля свободного объема определялась из данных по динамическим механическим свойствам (проявляются сегментальная и молекулярная подвижность). Между тем, если в релаксационном процессе будут принимать участие большие структурные элементы, то это потребует большего объема.

Следовательно, можно предположить, что при исследовании различных релаксационных процессов можно определять соответствующие свободные объемы, гарантирующие перескоки различных структурных элементов. С другой стороны, свободный объем должен зависеть от плотности упаковки молекул. В теории ВЛФ такая закономерность не установлена, однако математический аппарат этой теории позволяет описывать молекулярные движения в полимерных системах [3].

В работе [4] на основе связи свободного объема с температурой стеклования авторы установили следующие закономерности:

$$\begin{aligned} (\beta_b - \beta_c) \cdot T_c &= 0,12, \\ \beta_b \cdot T_c &= 0,2, \end{aligned} \quad (3)$$

где β_b — коэффициент объемного расширения выше T_c ;

β_c — коэффициент объемного расширения ниже T_c ;

T_c — температура стеклования в градусах Кельвина.

Если универсальное выражение (3) достаточно хорошо проверено для термопластичных полимеров, то для термореактивных полимеров такой эксперимент не проводился. В связи с указанным нами проведена работа по изучению теплового расширения, температур стеклования модифицированных эпоксидных компаундов горячего и холодного отверждения. Полученные экспериментальные данные позволили провести расчет универсальных постоянных по уравнению (3).

Исследованию подвергались эпоксидные компаунды на основе смолы ЭД-5, отвержденной полиэтиленполиамином (ПЭПА), и смолы ЭД-6, отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом. В качестве модифицирующих добавок были использованы ДЭГ-1, МГФ-9 и ДБТФ. Тепловое расширение и температуры стеклования компаундов холодного и горячего отверждения измерялись с помощью кварцевого dilatометра и интерферометра системы Линника ИЗК-50. Скорость нагрева составляла 1 град/мин. Относительная погрешность измерения составляла 0,4° С/мин. Результаты изучения β и температур стеклования, а также расчетные данные универсальных постоянных сведены в табл. 1 (холод-

Таблица 1

Расчет коэффициентов Симха и Бойера эпоксидных компаундов холодного отверждения

№ п.п	С о с т а в		T_c °К	$\beta_v \cdot 10^3$ град ⁻¹	$\beta_c \cdot 10^3$ град ⁻¹	$\Delta\beta \cdot 10^3$ град ⁻¹	$\Delta\beta \cdot T_c$	$\beta_v \cdot T_c$
1	ЭД—5 100 в. ч.	ПЭПА—10 в. ч. чистый	367	504	144	360	0,132	0,182
2	— " —	ДБТФ—10 в. ч.	331	685	198	487	0,1160	0,233
3	— " —	ДБТФ—20 в. ч.	329	645	300	345	0,1135	0,121
4	— " —	ДБТФ—30 в. ч.	311	660	375	285	0,089	0,205
5	— " —	ДБТФ—40 в. ч.	309	540	300	240	0,074	0,167
6	— " —	ДЭГ—1 10 в. ч.	348	450	150	300	0,105	0,157
7	— " —	ДЭГ—1 20 в. ч.	346	390	180	210	0,073	0,135
8	— " —	ДЭГ—1 30 в. ч.	334	510	150	360	0,120	0,170
9	— " —	ДЭГ—1 40 в. ч.	325	450	180	270	0,0877	0,146
10	— " —	ДЭГ—1 50 в. ч.	210	645	480	165	0,051	0,200
11	— " —	ДЭГ—1 100 в. ч.	298	600	135	465	0,132	0,179
12	— " —	МГФ—9 10 в. ч.	328	510	150	360	0,118	0,167
13	— " —	МГФ—9 20 в. ч.	326	516	300	216	0,071	0,168
14	— " —	МГФ—9 30 в. ч.	322	570	300	270	0,087	0,184
15	— " —	МГФ—9 40 в. ч.	318	645	300	345	0,110	0,205

Таблица 2

Расчет коэффициентов Симха и Бойера эпоксидных компаундов горячего отверждения

№ п.п.	С о с т а в		T_c °К	$\beta_v \cdot 10^3$ град ⁻¹	$\beta_c \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta\beta \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta\beta \cdot T_c$	$\beta_v \cdot T_c$
1	ЭД-6 100 в. ч.	МТГФА-62 в. ч. чистый	368	504	150	344	0,127	0,186
2	"	ДБТФ-10 в. ч.	337	570	270	300	0,101	0,192
3	"	ДБТФ-20 в. ч.	331	685	180	505	0,167	0,223
4	"	ДБТФ-30 в. ч.	309	720	426	306	0,095	0,223
5	"	ДБТФ-40 в. ч.	304	795	405	390		0,242
							0,119	
6	"	ДЭГ-1 10 в. ч.	341	555	153	402	0,137	0,190
7	"	ДЭГ-1 20 в. ч.	329	600	195	405	0,133	0,1975
8	"	ДЭГ-1 30 в. ч.	328	600	180	420	0,138	0,197
9	"	ДЭГ-1 40 в. ч.	330	660	174	486	0,160	0,218
10	"	ДЭГ-1 50 в. ч.	321	630	189	441	0,142	0,202
11	"	ДЭГ-1 100 в. ч.	290	1050	150	900	0,261	0,305
12	"	МГФ-9 10 в. ч.	343	480	150	330	0,1134	0,165
13	"	МГФ-9 20 в. ч.	322	615	240	375	0,121	0,198
14	"	МГФ-9 30 в. ч.	316	630	270	360	0,114	0,199
15	"	МГФ-9 40 в. ч.	310	645	450	195	0,061	0,200

ное отверждение) и 2 (горячее отверждение). Сравнивая расчетные данные, полученные на основе наших экспериментов, с данными уравнения (3) Симха и Бойера, можно сделать вывод об удовлетворительном согласии наших расчетных результатов (табл. 1 и 2) с универсальными данными уравнения (3). Поэтому, зная температуры стеклования, можно вычислять температурные коэффициенты объемного расширения. Таким образом, уравнение Симха и Бойера является универсальным и для терморезактивных полимеров.

Выводы

1. Изучены температурные коэффициенты объемного расширения и температуры стеклования модифицированных эпоксидных компаундов горячего и холодного отверждения.

2. С увеличением весовых частей модификаторов наблюдается снижение температур стеклования эпоксидных компаундов.

3. Коэффициенты теплового объемного расширения эпоксидных компаундов в высокоэластическом состоянии больше в 2—4 раза коэффициентов объемного расширения компаундов в стеклообразном состоянии.

4. Экспериментальные и расчетные данные Симха и Бойера находятся в удовлетворительном согласии.

5. Уравнение Симха и Бойера является универсальным для терморезактивных эпоксидных модифицированных компаундов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Фох, Р. Флогу. I. Appl. Phys. **21**, 581, 1950.
2. Д. Ферри. Вязкоупругие свойства полимера, ИЛ., 1963.
3. Ю. С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967.
4. В. Simcha, R. Boyer. I. of Chem. Physics. **37**, № 5, 1962.