

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

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

(Представлена научно-техническим семинаром кафедры электронизолационной
и кабельной техники)

В настоящее время эпоксидные компаунды нашли широкое применение в электротехнике в качестве изоляционного материала. Для снижения хрупкости в эпоксидные компаунды вводят пластификаторы и модификаторы, которые, как известно, изменяют электрофизические свойства полимеров, сильно снижают их температуру стеклования T_g а также оказывают существенное влияние на подвижность надмолекулярных структур полимеров [1, 2]. В связи с тем, что влияние пластификации и модифицирования на электрофизические свойства термоактивных эпоксидных полимеров изучено недостаточно [3—5], а характер надмолекулярных структур пластифицированных и модифицированных эпоксидных полимеров совершенно не изучен, представляло интерес изучить влияние пластификации и модифицирования на электропроводность эпоксидных полимеров, их температуру стеклования T_g , а также на характер изменения надмолекулярных структур эпоксидных полимеров. Кроме того, представляло интерес оценить механизм пластификации эпоксидного полимера и найти корреляцию между электрофизическими свойствами эпоксидных полимеров и характером изменения их надмолекулярных структур.

Методика эксперимента

Исследования проводили на эпоксидном полимере на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-6, отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом (МТГФА), который вводился в количестве 62 весовых частей на 100 в. ч. ЭД-6. Отверждение образцов проводили по ступенчатому режиму при температуре 120°C в течение 2 часов и 150°C — в течение 4 часов. В качестве пластификаторов и модификаторов использовали дибутилфталат (ДБФТ), полиэфиракрилат МГФ-9 и алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1. Температуру стеклования эпоксидных полимеров определяли диэлектрическим методом. Остаточный ток измеряли по методике, описанной ранее [6].

Надмолекулярные структуры изучались при помощи электронного микроскопа УЭМВ-100А. Электронно-микроскопическому исследованию подвергали угольные реплики с поверхности скола, оттененные платиной. Скол осуществлялся после охлаждения образцов в жидком азоте.

Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 в области $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (мелкоизмельченный порошок запрессовывали в Кв r).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости $\lg \rho_v$ от напряженности электрического поля E для непластифицированного (сплошные линии) и пластифицированного эпоксидного полимера (пунктирные линии). Зависимости $\lg \rho$ от E подчиняются закону Пуля. При введении пластификаторов и модификаторов снижается величина ρ_v и изменяется наклон прямых $\lg \rho = f(E)$. Для всех исследуемых полимеров были рассчитаны коэффициенты Пуля по методу наименьших квадратов. Коэффициенты Пуля зависят от вида и количества вводимых пластификаторов и модификаторов, причем с увеличением содержания пластификаторов наблюдаемые максимумы на температурных зависимостях пулевского коэффициента сдвигаются в сторону пониженных температур.

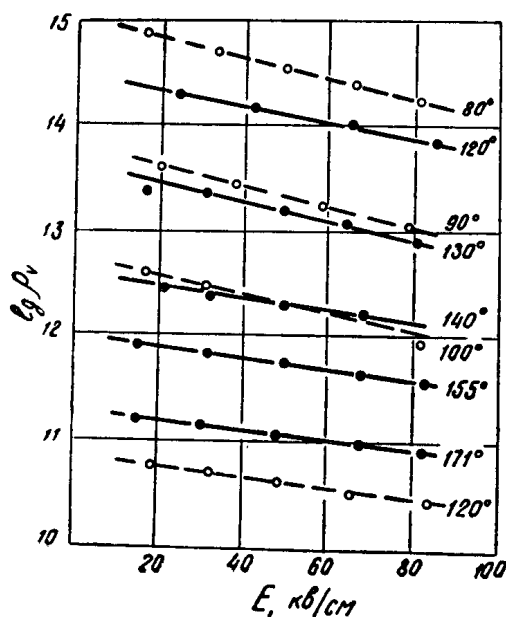


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho_v$ от напряженности электрического поля для чистого эпоксидного полимера (сплошные линии) и пластифицированного 20 в. ч. ДБФТ (пунктирные линии).

Коэффициенты Пуля зависят от вида и количества вводимых пластификаторов и модификаторов, причем с увеличением содержания пластификаторов наблюдаемые максимумы на температурных зависимостях пулевского коэффициента сдвигаются в сторону пониженных температур.

Удельное объемное сопротивление ρ_v при температуре до $70\text{--}80^\circ\text{С}$ остается на довольно высоком уровне (порядка $10^{13}\text{ ом}\cdot\text{см}$) как для пластифицированного, так и для модифицированного (даже 40 в. ч.) эпоксидного полимера. При температуре выше 80°С наблюдается резкое снижение ρ_v эпоксидного полимера, особенно пластифицированного дибутилфталатом. Так, например, при введении 40 в. ч. ДБФТ ρ_v полимера при 100°С снижается до $1\cdot 10^{11}\text{ ом}\cdot\text{см}$, в то время как ρ непластифицированного полимера

остается на 2,5 порядка выше. У полимера, модифицированного МГФ-9, ρ_v на порядок выше, чем у пластифицированного ДБФТ.

Характер изменения температуры стеклования T_g от содержания пластификаторов и модификаторов представлен на рис. 2. Введение в эпоксидный полимер ДБФТ до 30 в. ч. и полиэфира МГФ-9 до 20 в. ч. сильно снижает температуру стеклования полимера, при дальнейшем увеличении содержания ДБФТ и МГФ-9 T_g снижается незначительно.

Температура стеклования эпоксидного полимера, модифицированного ДЭГ-1, монотонно снижается с ростом содержания алифатической смолы.

В настоящее время считается, что ДБФТ не реагирует ни со смолой, ни с отвердителем, а полиэфир МГФ-9 ограниченно взаимодействует с отвердителем. При совместном отверждении эпоксидных диановой и алифатической смол образуются сшитые полимеры с чередующимися ароматическими и алифатическими звеньями. Для того, чтобы оценить

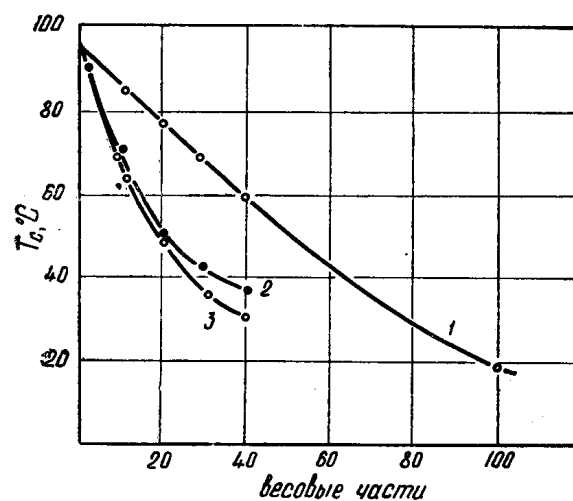


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_g эпоксидного полимера от содержания пластификаторов и модификаторов 1-ДЭГ-1; 2-МГФ-9; 3-ДБФТ.

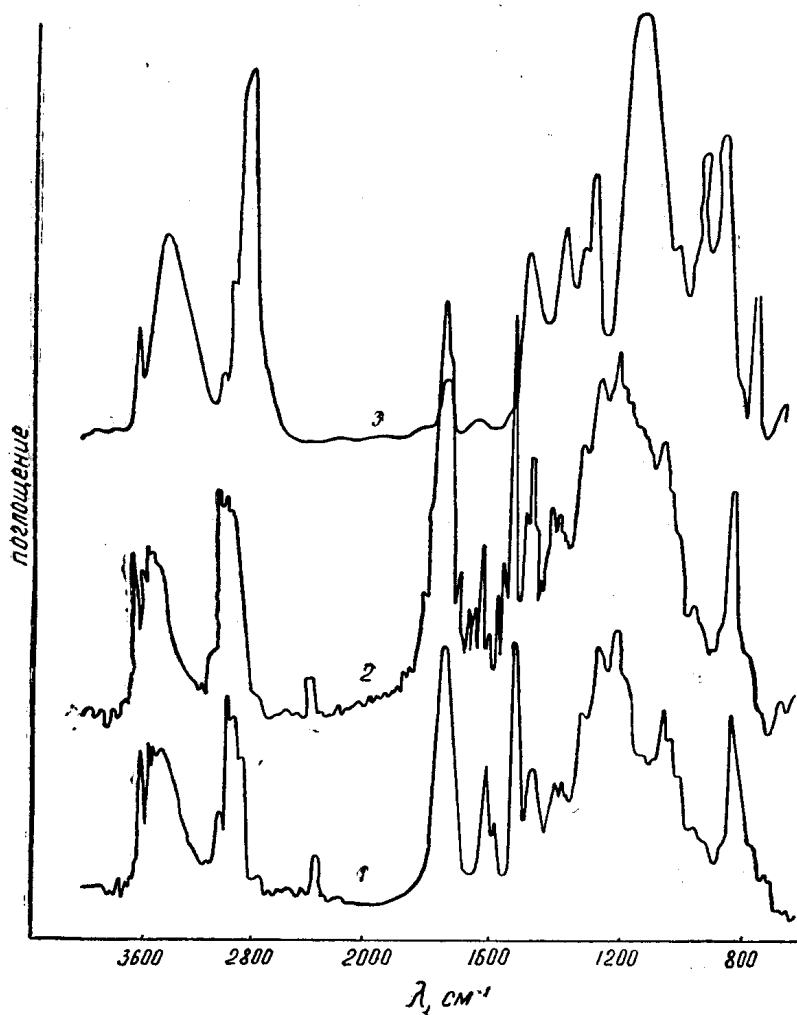


Рис. 3. ИК-спектры поглощения «чистого» эпоксидного полимера [1], модифицированного 40 в. ч. ДЭГ-1 [2] и алифатической эпоксидной смолы ДЭГ-1 [3].

структурные изменения, происходящие при полимеризации эпоксидной смолы в присутствии пластификаторов и модификаторов, были сняты ИК-спектры непластифицированного, пластифицированного эпоксидного полимера, а также спектры пластификаторов и модификаторов. Введение в эпоксидный полимер ДБФТ совершенно не изменило его спектр, так как все основные полосы поглощения ДБФТ и смолы, отвержденной МТГФА, совпадают. На спектре полимера, модифицированного полиэфиром МГФ-9, появляются небольшие новые полосы 1148 и 1087 см^{-1} за счет колебания эфирных групп, полоса 880 см^{-1} — за счет колебания группы $-\text{C}-\text{CH}_2$ и увеличивается полоса 753 см^{-1} за счет колебания этиленовых групп. С помощью ИК-спектров взаимодействия ДБФТ и МГФ-9 с ангидридом обнаружить не удалось. На спектре эпоксидного полимера, модифицированного алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1 (рис. 3), не содержится полос поглощения 917 и 866 см^{-1} , ответственных за колебание эпоксидных групп, и резко увеличилась полоса поглощения 1730 см^{-1} , соответствующая колебанию карбонильных групп, что говорит о взаимодействии алифатической смолы с ангидридом. Кроме того, увеличилась интенсивность поглощения полос 1270 и 1316 см^{-1} , ответственных за колебания гидроксильных групп, полос 1052 и 1190 см^{-1} , ответственных за колебание этиленовых групп.

Пластификация оказывает влияние на характер надмолекулярных структур. У непластифицированного эпоксидного полимера просматривается явно выраженная глобулярная надмолекулярная структура. Размеры глобул довольно крупны, порядка $300\text{--}1000\text{Å}$, все вещество находится в глобулярной форме, глобулы расположены близко друг к другу.

Введение ДБФТ сильно изменяет морфологию надмолекулярной структуры. Происходит агрегирование глобул в более крупные образования, достигающие порядка $5000\text{--}10000\text{Å}$.

Выводы

Таким образом, изучение влияния пластификаторов и модификаторов на свойства эпоксидного полимера горячего отверждения позволяет сделать вывод о наличии корреляции между свойствами и структурой изученных пластифицированных и модифицированных систем, причем закономерности, наблюдаемые при пластификации термопластичных полимеров, имеют место и для термореактивных полимеров [7—9].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. М. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во «Химия», 1967.
2. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Изд-во «Химия», 1968.
3. И. М. Гурман, Т. С. Храмова, М. С. Акутин и др. «Пластические массы», № 5, 24, 1968.
4. С. Н. Антонов, И. М. Гурман, В. В. Коврига. «Пластические массы», № 2, 37, 1967.
5. Р. М. Кессених, Л. А. Коршунова, А. Ф. Калганов. «Пластические массы», № 10, 46, 1969.
6. Р. М. Кессених, Л. А. Коршунова, А. Ф. Калганов. Изв. вузов, «Физика», № 11, 129, 1967.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин. Высокомолекулярные соединения. Изд-во «Наука», 4, 554, 1962.
8. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева. Высокомолекулярные соединения. 5, 1850, изд-во «Наука», 1963.
9. А. А. Аскадский. Физико-химия полиарилатов. Изд-во «Химия», 1968.