

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

© 2016 г. Г.А. ЛУЩЕЙКИН, Н. КАЗЕЙКИН, Ю.В. ОЛИХОВА*, НГУЕН ЛЕ ХОАНГ*

Московский технологический университет (МИРЭА, МГУПИ),

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

e-mail: mt6_lga@mail.ru

Исследовали диэлектрические свойства отвержденной эпоксидной смолы ЭД-20. Изготовление образцов проводили путем заливки реакционной смеси (неотвержденная смола ЭД-20, отвердитель, ускоритель отверждения) с последующим отверждением в термостате по режиму «горячего отверждения».

Состав смесей и режимы отверждения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав смесей, режимы отверждения и диэлектрические проницаемости образцов ϵ

Номер образца	Состав реакционной смеси	Температура отверждения	Время отверждения, час	Диэлектрическая проницаемость ϵ
1	ЭД-20 + +DEN+ДДМ	Горячее отверждение	6	7,5-8,3
2	ЭД-20+ДДМ+К-9	Горячее отверждение	2	7,5-8
3	ЭД-20+ДДМ+К-9	Горячее отверждение	4	6,5-7,5
4	ЭД-20+ДДМ+К-9	Горячее отверждение	6	8-9

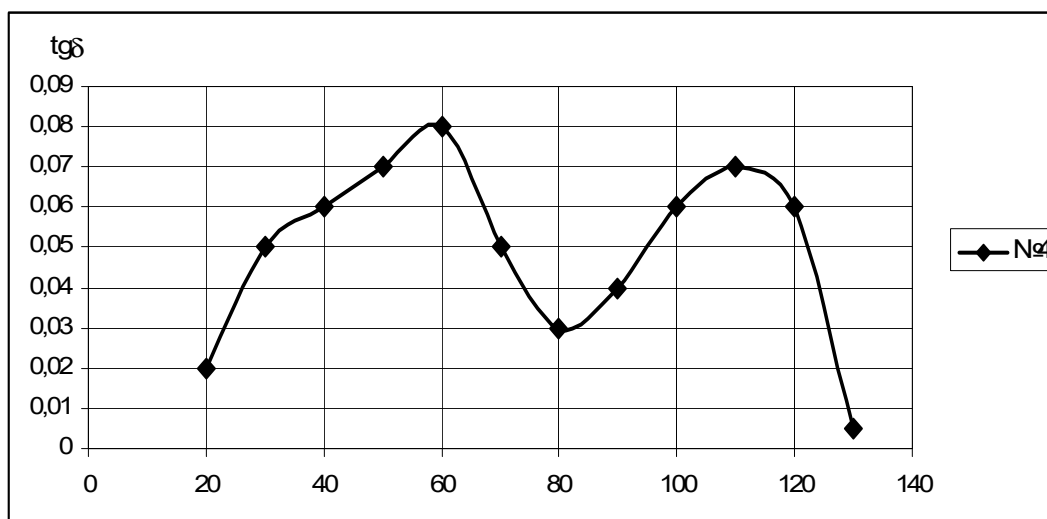


Рис. 1. Температурная зависимость $tg\delta$ для образца 4 при частоте 120 Гц.

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ проводили на приборе В7-20 в термокамере ВТК-400 с регулятором - программатором температуры БТП-78 в диапазоне частот 100 – 10000 Гц.¹

Типичные результаты измерений $\text{tg}\delta$ для одного из образцов приведены на рис. 1. На температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдаются два максимума $\text{tg}\delta$ – в области 60-80 °С и в области 100-130 °С. На рис. 2 и 3 приведены зависимости $\text{tg}\delta$ для всех исследованных образцов при частоте 200 Гц.

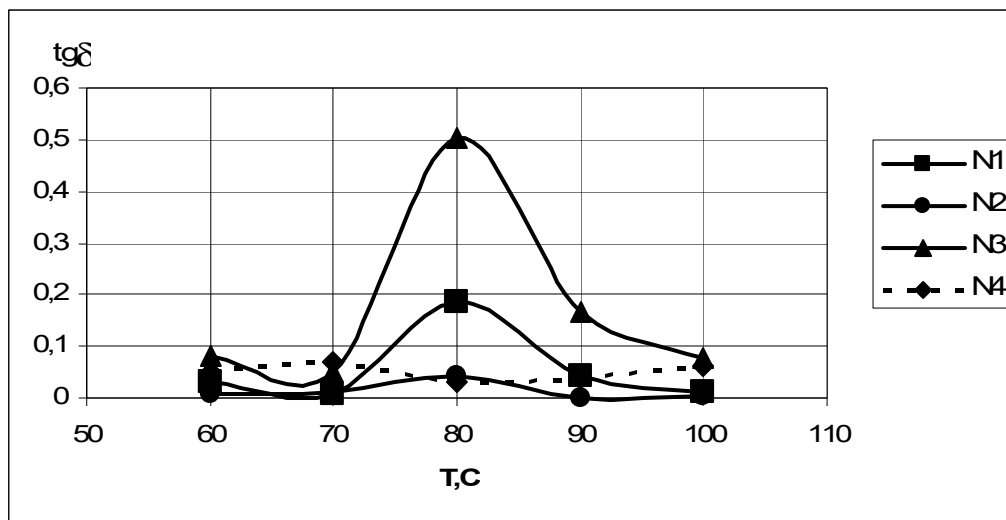


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ при 200 Гц в области 60-80°С.

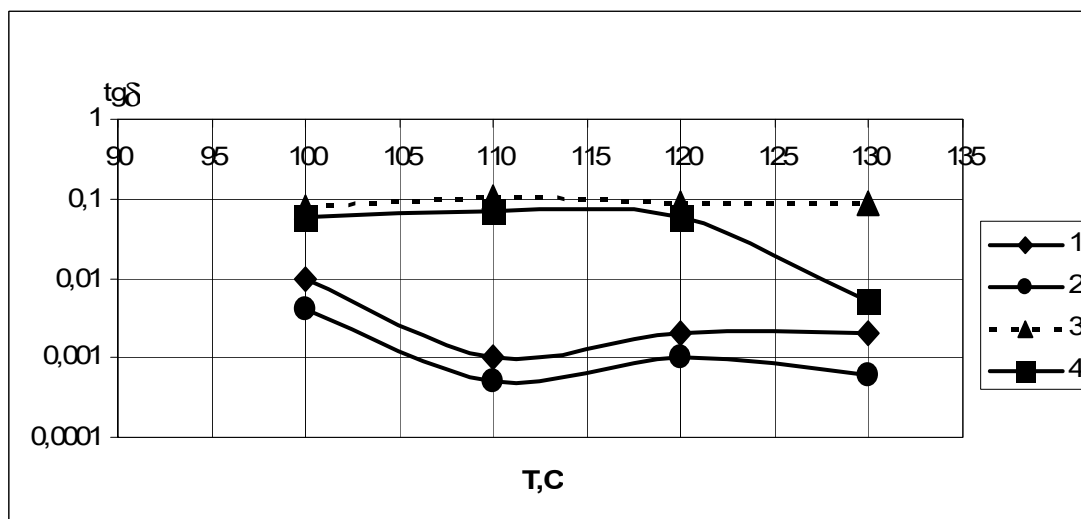


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ при 200 Гц в области 100-130 °С.

Таким образом на температурных зависимостях тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ наблюдаются две области релаксационных максимумов. Причем, изменение частоты измерений не приводит к изменению температур максимумов. Обычно, в полярных диэлектриках содержащих полярные группы – диполи, температурные зависимости частоты максимумов f описываются экспоненциальной зависимостью типа Аррениуса

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

где f_0 – частота собственных колебаний диполей порядка 10^{12} Гц, E_a - энергия активации процесса релаксации диполей. Такой зависимости подчиняются закономерности в области низких температур для диполей малого размера в виде полярных групп =CO, C-O-C, -OH и др. Для тех случаев, когда диполем является некое большое образование - сегмент включающий несколько мономерных групп, происходит кооперативный вид подвижности и частота максимумов описывается уравнением ВЛФ, согласно которому

$$f_m = f_0 \exp(-40(T-T_c)/(52+(T-T_c))) \quad (2)$$

где f_0 – частота колебаний сегментов при температуре стеклования T_c , принимаемая за 1 Гц.

Температура максимума диэлектрических потерь из (1) равна

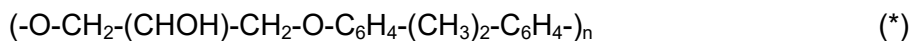
$$T_m = (Ea/R) \ln(f/f_0)$$

Расчеты показывают, что если температура максимума при 200 Гц равна 60 °С, то при 1 кГц она будет на 25 °С выше.

Расчеты по (2) показывают, что если температура перехода равна 60 °С, то повышение частоты измерений с 200 Гц до 1 кГц повышает температуру максимума только на 3 градуса.

Поскольку в наших экспериментах наблюдается небольшое изменение температуры (в пределах 10К) то следует заключить, что оба максимума характеризуются кооперативным видом подвижности, характерным для перехода в области стеклования из застеклованного в высокоэластическое состояние с ростом температуры.

Рассчитаем температуру стеклования^{3,4} по химической формуле мономерного звена²



Сумма вкладов функциональных групп в температуру стеклования T_c $Y=4626$, число атомов в полимерной цепи в мономере $Z=14$

$$T_c = Y/Z = 330.4K = 57.4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Рассчитанная величина близка к получаемой экспериментально 60 °С при частоте 120 Гц. Повышение времени сшивания до 4 и 6 часов приводит, по-видимому, к появлению дополнительных поперечных связей, что уменьшает среднее число атомов в мономерном звене вдоль основной цепи Z с 14 до 12 или 11, соответственно рассчитанная температура стеклования будет повышаться до 113 и 144 °С.

(Согласно литературным данным,¹ эпоксидные смолы имеют температуру стеклования в области 60-180 °С).

В наших экспериментах первый максимум наблюдается при температуре 60-80°С в области полимера, содержащего звенья типа (*) с $Z=14$. Второй максимум наблюдается в области 110-120 °С. По-видимому, второй максимум связан со стеклованием в областях полимера, где участвуют сегменты из нескольких более коротких мономерных звеньев ($Z=11-12$), чем в (*), в этой области полимера стеклование происходит при 110-120 °С.

С повышением времени отверждения $t_{от}$ и первый максимум (его величина $tg\delta_m$ для образцов 2,3,4 равна 0,0026; 0,017 и 0,49 соответственно), и второй максимум $tg\delta_m$ (его величина для образцов 2,3,4 равна при 1 кГц равна 0,043; 0,103 и 0,144 соответственно) увеличиваются, что, по-видимому, связано с образованием более частой пространственной сетки, появлением дополнительных полярных кислородсодержащих групп при повышении $t_{от}$.

Значения диэлектрической проницаемости приведены в табл. 1. Величины ϵ мало меняются с температурой измерений, но несколько понижаются с ростом частоты измерений. Измеренные значения ϵ существенно превышают рассчитываемые значения, равные 2,8-3, что указывает на присутствие в образцах дополнительных (по сравнению с формулой *, полярных групп. Полярные группы могут также находиться в сшивающих агентах, либо сама структурная формула мономерного звена нелинейна и более сложная. (Методика работы была такова, что возможно было завышение значений ϵ на 10%, но никак не в 2-3 раза по сравнению с рассчитываемой величиной ϵ).

Вышеприведенное объяснение роста температуры стеклования от 60 до 110-120°С не единственно возможное, может быть и другое объяснение, связанное с изменением химического состава мономерных звеньев, что может повышать сумму вклада функциональных групп Y в T_c , но для этого требуются дополнительные исследования, например, с использованием ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луццейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. Изд.Химия, 1988.
2. Энциклопедия полимеров. Том 3, Изд. СЭ. 1977. с. 994.
3. Луццейкин Г.А. Моделирование и оптимизация полимерных материалов. - М.: Колосс, 2009.
4. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Изд. Химия, 1976.