

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
УКРАИНСКОЙ ССР

КИЕВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

---

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И ТЕПЛОМАССОБМЕННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ В ЛЕГКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Под редакцией  
профессора В. В. АНОХИНА

Киев — 1971

В. П. ДУЩЕНКО, Ю. Н. КРАСНОВОЖИЛ, В. Е. ДУТИНОВ, П. П. ЛУЦЫК

## НЕКОТОРЫЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

Широкое использование эпоксидных смол /ЭС/ и их композиций в народном хозяйстве ставит задачу всестороннего изучения свойств этого класса полимеров и возможности их улучшения путем применения различных ингредиентов.

Нами изучено влияние концентрации молотой слюды мусковит, используемой в качестве наполнителя, и пластификаторов - дибутилфталата /ДьФ/ и тиокола НВБ-1 на теплофизические свойства / $C_p$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$ / ЭС ЭД-5, отвержденной 10 вес.ч. полиэтиленполиамин /ПЭПА/ на 100 вес.ч. смолы. Исследование зависимостей  $C_p$  (Т) систем проводилось по методике [1], а  $\lambda$ (Т) и  $\alpha$ (Т) - по методике [2]. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 - 3.

Из рис. 1 следует, что с увеличением температуры  $C_p$  всех систем возрастает. В температурном интервале расстекловывания наблюдается скачок удельной теплоемкости / $\Delta C_p$ /, величина которого для чистой отвержденной смолы не превышает 10С - 120 дж/кг·град.

Возрастающий характер зависимости  $C_p$  (Т) в стеклообразном состоянии объясняется увеличением локальной подвижности структурных элементов ЭС при повышении температуры.

Скачок  $\Delta C_p$  в аморфных полимерах связывают с кооперативным движением больших участков макромолекулы или даже целых групп макромолекул полимеров в результате резкого увеличения подвижности в системе в температурном интервале расстекловывания и уменьшения времени релаксации, связанного с этим движением. В случае ЭС, которые являются полимерами с трехмерной структурой, возможность такого кооперативного движения определяется плотностью сшивки, которая в свою очередь зависит от удельной функциональности исходного олигомера и сшивающего агента, а также от глубины процесса отверждения.

С увеличением концентрации слюды величина  $C_p$  всех систем уменьшается /рис. 1, а/, что объясняется ограничением подвижности структурных элементов ЭС вследствие их взаимодействия с твердой поверхностью наполнителя, а также возрастающим вкладом в общую теплоемкость систем меньшей по сравнению с  $C_p$  полимера теплоемкости слюды.

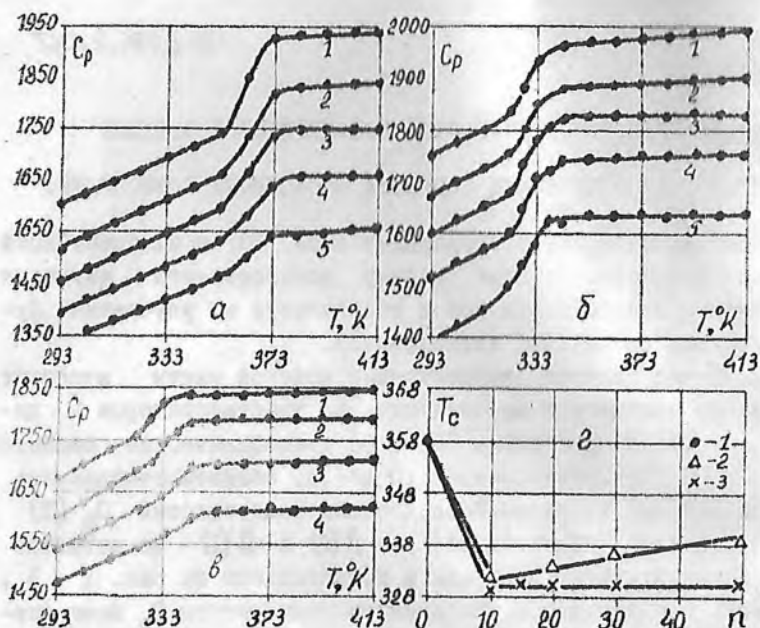


Рис.1. Зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  дж/кг·град от температуры композиций: а/ЭД-5 + /I - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 50 вес.ч. слюды; б/ ЭД - 5 + 15 вес.ч. ДБФ + /I - 10; 2 - 15; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 50 вес.ч. слюды; в/ЭД-5 + 30 вес.ч. НВБ-I + /I -10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 50 вес.ч. слюды на 100 вес.ч. смолы; г/зависимость  $T_g$  систем от концентрации пластификаторов: I - ЭД-5; 2 - ЭД-5 + НВБ-I; 3 - ЭД-5 + ДБФ.

Введение пластификаторов приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в ЭС, что отражается на повышении гибкости сетки трехмера и увеличении значений  $C_p$ /рис.1, б, в/. Однако введение ДБФ и НВБ-I в ЭС несколько различно по своему влиянию на их теплофизические свойства вследствие различной природы пластификации этими веществами ЭС. ДБФ, являясь межструктурным пластификатором последних ослабляет взаимодействие между надмолекулярными образованиями структуры ЭС, увеличивая их подвижность [5], что приводит к некоторому увеличению значений  $C_p$ /рис.1, о/.

Величина  $C_p$  ДБФ, рассчитанная по формуле [4]

$$C_p = \frac{16C_p^C + 22C_p^H + 4C_p^O}{M}$$

где  $C_p^C, C_p^H, C_p^O$  - значения атомных удельных теплоемкостей соответственно углерода, водорода и кислорода,  $M$  - молекулярный вес ДБФ, оказалась равной при нормальных условиях  $\sim 266,8$  дж/кг·град, т.е. значительно больше, чем  $C_p$  отвержденной смолы при той же температуре.

Т.о., кроме сказанного ранее, следует учитывать и то, что при больших концентрациях ДБФ находится в композициях в виде микрогетерогенных включений, как и другие внешние пластификаторы ЭС [5], и сам привносит значительный вклад в значения  $C_p$  систем.

В процессе модификации ЭД-5 тиоколом увеличивается гибкость цепей, что приводит к возрастанию их подвижности и, соответственно, к увеличению значений  $C_p$ /рис.1, в/.

Однако следует подчеркнуть, что поскольку тиокол дает сравнительно небольшое количество сшивок со смолой, то ее жесткая структура мало тормозит движение сегментов молекул тиокола [6] и повышение значений  $C_p$  эпоксидно-тиокольных систем, также, очевидно, обусловлено значительным вкладом собственной теплоемкости модификатора.

Полученные данные свидетельствуют, что в системах с тиоколом наблюдается лучшее взаимодействие компонентов по сравнению с системами ЭД-5 + ДБФ. При общей тенденции к снижению  $T_g$  в пластифицированных системах увеличение концентрации слюды приводит к возрастанию  $T_g$  систем при содержании в них даже 30 вес.ч. тиокола, на такого возрастания  $T_g$  в системах с ДБФ не наблюдается уже при содержании его около 15 вес.ч./рис.1, г/.

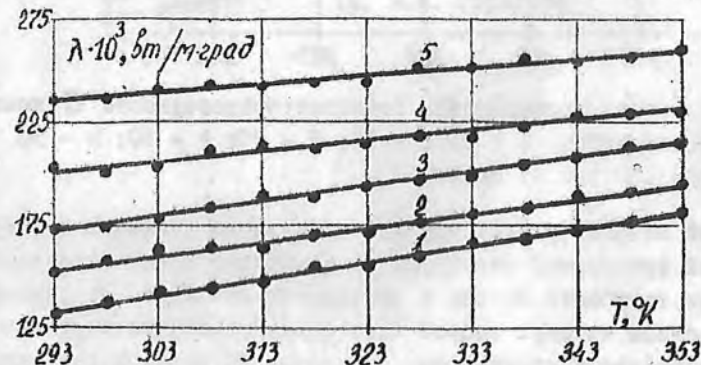


Рис.2. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  композиций от температуры: 1 - 0; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 30; 5 - 50 вес. ч. слюды на 100 вес.ч. смолы.

На рис. 2, 3 приведены зависимости  $\lambda(T)$  и  $\alpha(T)$  исследуемых систем. Как следует из этих рисунков, коэффициент  $\lambda$  наполненных композиций с увеличением температуры возрастает, а коэффициент  $\alpha$  — уменьшается. Такое изменение зависимостей  $\lambda(T)$  и  $\alpha(T)$  для ЭС уже отмечалось [7] и характерно для многих аморфных полимеров.

Увеличение значений коэффициента  $\lambda$  с температурой связано с увеличением сегментальной подвижности [8]. Как было показано выше при увеличении подвижности структурных элементов возрастают значения  $C_p$  композиций. Но  $C_p$  и коэффициент  $\lambda$  аморфных тел связаны прямой пропорциональной зависимостью [4]. Поэтому естественно предположить, что при повышении температуры увеличение подвижности кинетических единиц является также одной из причин увеличения коэффициента  $\lambda$ . Очевидно, при повышении температуры кинетические цепи макромолекул размораживаются, что способствует их более активному участию в процессе теплопереноса.

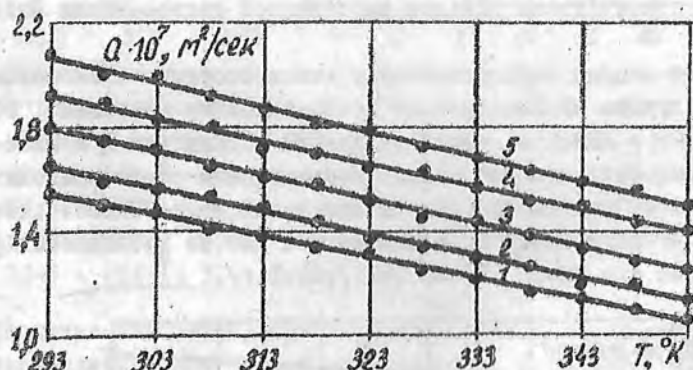


Рис. 3. Зависимость коэффициента температуропроводности  $\alpha$  композиций от температуры: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 50 вес.ч. смолы 100 вес.ч. смолы.

С другой стороны, увеличение колебательного движения мостичных связей трехмерной структуры ЭС неизбежно должно приводить к рассеянию теплового потока и уменьшению значений  $\lambda$ . Преобладавание одной из двух сторон такого двойственного характера влияния подвижности структурных элементов ЭС на характер зависимости  $\lambda(T)$  будет зависеть, в основном, от плотности сшивки и жесткости трехмерной сетки ЭС. Два последних фактора можно варьировать в широких пределах путем применения различных сшивающих и модифицирующих агентов с различной удельной функцио-

нальностью [9].

Увеличение концентрации смолы приводит к увеличению значений коэффициента  $\lambda$  и  $\alpha$  /рис. 2, 3/, что коррелирует с литературными данными по исследованию аналогичных систем [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, № 7, 57, 1965.
2. Е. С. Платунов, Изв. вузов, "Приборостроение", I, 84, 1961; 4, 90, 1961.
3. В. А. Каргин, И. В. Козлов, ДАН СССР, 135, 357, 1960.
4. А. Миснар, Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций, "Мир", М., 1968.
5. П. А. Пшеницын, Применение полимерных материалов для защиты и ремонта бетона, "Энергия", 1969.
6. В. П. Дуценко, В. М. Барановский, И. А. Усков, В об. "Полимеры в машиностроении", т. У, стр. 43, Изд. Львовского ун-ва, Л., 1968; В. М. Барановский, В. П. Дуценко, Н. И. Шут, Ю. П. Краснобокий, Пласт. массы, № 9, 66, 1967.
7. И. М. Гурман, Т. С. Храмова, М. С. Акутин, И. Я. Злоним, Пласт. массы, № 5, 24, 1968.
8. D. E. Kline, J. Polym. Sci. 50, 441, 1961.
9. Е. М. Бляхман, С. В. Петряев, В. Д. Корсанов и др., Высокомолек. соед., № 10, 730, 1968.
10. D. R. Anderson, Chem. Rev., № 6, 66, 1966.

Киевский государственный педагогический институт им. А. М. Горького