

Выводы

Показано, что в ориентированном полиэтилене развитие дендритов и каналов пробоя происходит преимущественно в направлении оси вытяжки. Электрическая прочность в направлении, перпендикулярном оси ориентации, выше, чем в параллельном направлении или у изотропного образца.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
26 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. McMahon, G. R. Perkins, I.E.E.E. Trans. on Power Apparatus and Systems, 83, 1253, 1964.
2. П. Н. Шербак, Г. Б. Шпаковская, Изв. ЛЭТИ им. В. И. Ульянова (Ленина), 1966, № 57, ч. II, стр. 234.
3. M. Oliphant, I.E.E.E. Trans. on Power Apparatus and Systems, 82, 1106, 1963.

УДК 678.01:53:678.55

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ОТВЕРЖДЕННЫХ НА УПРУГОЙ ПОДЛОЖКЕ

И. З. Чернин

Температуру размягчения полимерных материалов определяют с помощью объемной дилатометрии, ядерного магнитного резонанса, термомеханического и других методов.

Использовать эти методы для исследования температуры размягчения отверженных тонких пленок, нанесенных на упругую подложку, не представляется возможным из-за методических трудностей и необходимости возможного учета влияния металлической подложки на характер отверждения тонких пленок.

В то же время известно [1], что при образовании пленок на жесткой подложке на границе раздела металл — пленкообразующее соединение и в прилегающих к ним слоях возникают значительные внутренние напряжения, величина которых зависит, как отмечено в [2], от их физического состояния.

В настоящей работе исследуется возможность определения температуры размягчения отверженных полиэпоксидных пленок, нанесенных на упругую подложку, по кривой напряжения — температура и влияние ряда факторов на величину температуры размягчения пленок и их напряжений.

Экспериментальная часть *

Работу проводили на пленках, полученных на основе жидкой полиэпоксидной смолы марки Э-40 (мол. вес 500), отверженной полиэтиленполиамином (ПЭПА) (на 100 вес. ч. смолы — 8 вес. ч. отвердителя) с 15 вес. ч. дибутилфталата и без него. В специальном приспособлении приготовленные композиции наносили шпателем на стальную подложку толщиной 130 μ . Отверждение образцов проводили при 20° в течение суток с последующим прогреванием при 120°; время прогрева — 3 и 6 час. Напряжение в пленках различной толщины (130—410 μ) определяли консольным методом [3]. Для анализа полученных результатов, параллельно исследовали термомеханические характеристики тех же отверженных композиций по методике, описанной в [4].

Скорость изменения температур (от -50 до 150°) при определении напряжений и термомеханических характеристик составляли -0,7°/мин. Исследование проводили на 3—5 параллельных образцах. Разброс значений измеряемых параметров при параллельных определениях не превышал 5—7%.

* В экспериментальной работе принимала участие Л. А. Елистратова.

Результаты и их обсуждение

Характер изменения напряжения в зависимости от температуры примерно одинаков, однако величина напряжений в значительной степени зависит от толщины пленок. Так, напряжения в пленках, отверженных при 120° , толщиной 410, 240 и 160 μm , при 30° равны 17,5, 30 и 35 kG/cm^2 соответственно (рис. 1, кривые 1—3).

Считают [5], что это обусловлено влиянием подложки на образование пленок. Роль подложки, адгезионно связанной с пленкой, состоит в предот-

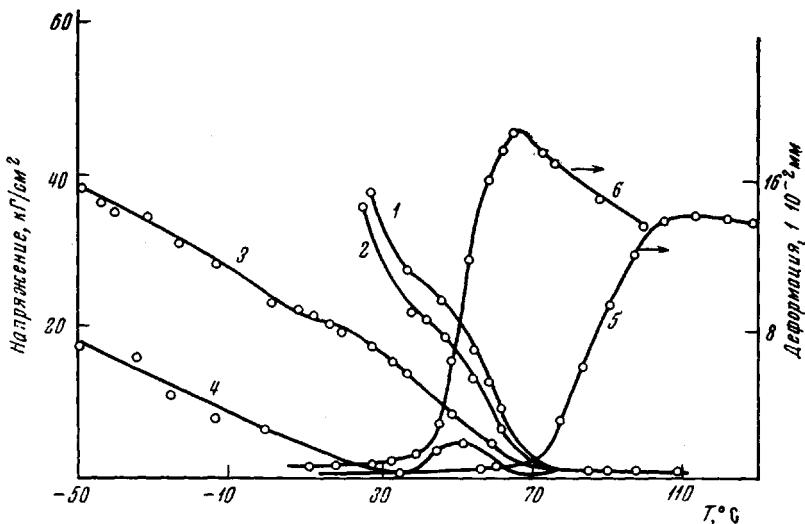


Рис. 1. Изменение напряжений в пленках разной толщины для композиций состава Э-40 — 100 вес. ч. + 8 вес. ч. полиэтиленаамина (1—4) и термомеханические характеристики этих систем в зависимости от режимов отверждения (5, 6):

1 — 160; 2 — 240; 3 — 410; 4 — 450 μm ; 5 — прогрев при 120° ; 6 — отверждение при комнатной температуре; в течение 3 час. (1—3, 5); 2 суток (4, 6)

вращении свободного сокращения пленкообразующего при его отверждении. Поэтому с увеличением толщины пленки релаксационные процессы, естественно, протекают полнее, вследствие чего общие напряжения в пленках снижаются.

Однако время релаксации и напряжения в системе [6] связаны следующей зависимостью:

$$\tau = \tau_0 e^{(U-a\sigma)/kT}, \quad (1)$$

где U , a и σ — постоянные для данного полимера; a имеет размерность объема и σ — напряжения.

Согласно зависимости (1), релаксация напряжений в тонких пленках должна протекать с большей скоростью. Это подтверждается экспериментальными данными; напряжение в диапазоне температур 30 — 60° снижается в пленках с толщинами 410 и 240 μm на 11 и 22 kG/cm^2 соответственно. В результате при дальнейшем повышении температуры кривые напряжения постепенно сближаются и, независимо от толщины исследуемых пленок, сливаются в узком диапазоне температур. Точка пересечения касательных в местах перегиба кривых совпадает в пределах 1 — 3° с температурами размягчения аналогичных непластифицированных (рис. 1, кривые 1—3, 5) и пластифицированных композиций (рис. 2), определенных термомеханическим методом. Возможно, что температура размягчения тонкой пленки на металлической подложке может отличаться от температуры размягчения блока ($n = 5$; $\varnothing = 10 \text{ mm}$). Последнее может быть

обусловлено, по-видимому, различным характером отверждения пленки и блока при значительных экзотермических эффектах, катализирующим влиянием подложки, структурными и другими факторами.

Рассмотрим в самом общем виде условия возникновения напряжений в отверженных пленках, нанесенных на упругую подложку. Известно [7], что общие напряжения, возникающие в процессе образования пленки, равны внутренним ($\sigma_{\text{вн}}$) и термическим напряжениям, вызванным различием в коэффициентах пленки и подложки ($\sigma_{\text{терм}}$). В свою очередь внутренние напряжения, по-видимому, складываются из напряжений,

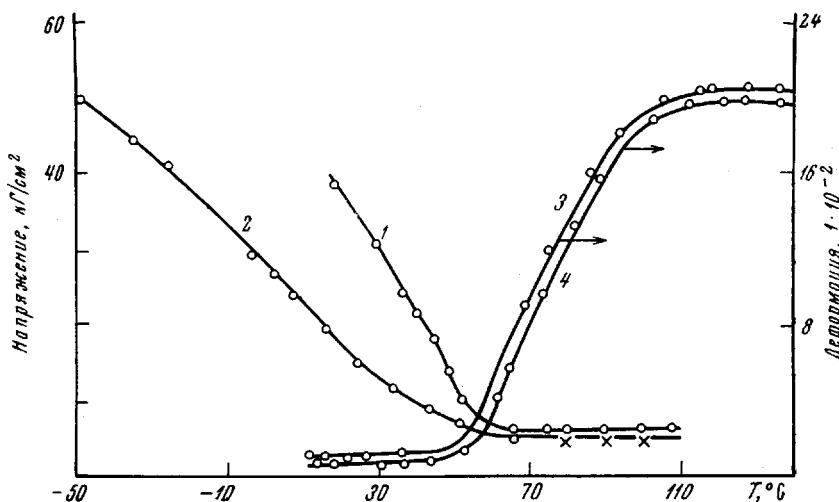


Рис. 2. Напряжение пленок разной толщины для композиций состава Э-40 — 100 вес. ч. + 8 вес. ч. полиэтиленполиамина + 15 вес. ч. дигидрофталата (1, 2) и термомеханические характеристики этих систем в зависимости от времени прогревания (3, 4):

1 — 80; 2 — 410 мк; 3, 4 — прогрев при 120°; в течение 3 час. (2, 3); 6 час. (1, 4)

вызванных сеточной структурой отверженных смол ($\sigma_{\text{сет}}$) физической сетки ($\sigma_{\text{физ}}$) и снижения напряжений, обусловленных пластифицирующим влиянием пластификатора ($\sigma_{\text{пл}}$) *. При температурах ниже температур размягчения все эти факторы могут оказывать влияние на величину общих напряжений; значительное повышение напряжений при снижении температур обусловлено, по-видимому, влиянием $\sigma_{\text{терм}}$ из-за повышения модуля упругости пленок [8].

Характер изменения напряжения пленки, пластифицированной дигидрофталатом (ДБФ) (рис. 2, кривые 1, 2), подобен непластифицированной, однако ее температура размягчения из-за пластифицирующего влияния ДБФ на эпоксидную смолу [9] ниже по сравнению с пленкой, отверженной по тому же режиму, но без пластификатора. Увеличение времени прогревания (с 3 до 6 час.) приводит к некоторому повышению температуры размягчения, что обусловлено дальнейшим протеканием процесса отверждения. Последнее подтверждается также термомеханическими характеристиками этих композиций (рис. 2, кривые 3, 4).

Как и следовало ожидать, пластифицированные пленки имеют меньшие напряжения: пластификаторы снижают напряжение отверженной пленки. Так, например, напряжение пластифицированной (рис. 1, кривая 3) и непластифицированной пленок (рис. 2, кривая 2) одинаковой толщины при 30° равны 12 и 17,5 кг/см² соответственно.

* В действительности, напряжение зависит также от действия других факторов: наличия адгезионных сил на границе раздела и их соотношения с силами, действующими в пленке.

Однако пластифицированные композиции имеют высокий коэффициент линейного расширения по сравнению с аналогичными системами, но без пластификатора [10]. Пластификаторы, кроме того, могут оказывать значительное влияние на процесс отверждения эпоксидной смолы, в результате чего образуются системы с более редкой сетчатой структурой [11], что также приводит к повышению линейного расширения. Поэтому термические напряжения пластифицированной пленки, зависящие от величины модуля упругости и коэффициента линейного расширения, при снижении температуры могут, по-видимому, повышаться с большей скоростью по сравнению с пластифицированной пленкой. В результате, общее напряжение пластифицированной пленки (рис. 2, кривая 2) при 50° оказывается выше непластифицированной (рис. 1, кривая 3): 45 и 38 кГ/см² соответственно.

При температурах, превышающих температуру размягчения пленок, напряжение существенно не изменяется и зависит от влияния σ_{ter} и σ_{set} . При небольшом модуле и низком значении коэффициента расширения напряжение в основном зависит от плотности спшивки. Влияние плотности спшивки структурированной композиции на характер изменения напряжений видно из данных (рис. 1, кривая 4). Известно [12], что отверждение композиций на основе эпоксидной смолы при комнатной температуре протекает неполнотью. При повышении температуры выше T_p наблюдается значительно более резкое снижение величины высокоэластической деформации, по сравнению с композицией, отверженной при повышенной температуре (рис. 1, кривые 5, 6), что обусловлено вначале значительным уменьшением вязкости, а затем — дальнейшим протеканием отверждения композиции. Аналогично изменяется и напряжение: при повышении температуры напряжение в пленке значительно снижается и в точке перехода равно примерно нулю. При дальнейшем прогревании, вследствие протекания процесса структурирования, растет напряжение в пленке, а затем из-за уменьшения модуля упругости и релаксации напряжений, оно вновь снижается; после чего характер кривой напряжений аналогичен предварительно прогретой пленке. Таким образом, при исследовании изменения напряжения структурированных пленок в зависимости от температуры можно оценить также характер и степень их отверждения.

Выводы

1. Установлена возможность определения температуры размягчения отверженных пленок по кривой напряжение — температура.

2. Показано, что при отрицательных температурах, вследствие высоких термических напряжений, общие напряжения в пластифицированных пленках могут быть выше по сравнению с аналогичными пленками, но без пластификатора.

Поступила в редакцию
26 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Каракина, В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Хим. пром-сть, 1957, № 5, 9.
2. А. Т. Санжаровский, Т. И. Епифанов, Докл. АН СССР, 142, 403, 1962.
3. А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., 2, 1709, 1960.
4. Ю. С. Лазуркин, Г. П. Ушаков, Атомная энергия, 1958, № 4, 275.
5. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 124, 1102, 1959.
6. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
7. А. Т. Санжаровский, Н. Л. Масленникова, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 2, 30.
8. П. И. Зубов, З. П. Грозинская, А. Т. Санжаровский, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 2, 33.
9. И. З. Чернин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 6, 16.
10. Г. М. Бартенев, Г. С. Конгаров, Высокомолек. соед., 2, 1682, 1960.
11. И. З. Чернин, Пласт. массы, 1967, № 8, 30.
12. O. Lissner, Farbe und Lack, 1960, № 1, 15.