

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1972

УДК 539.2:537:541.64

**О КОРРЕЛЯЦИИ СТАБИЛЬНОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
С ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

***В. Е. Басин, Л. М. Корсунский, О. Ю. Шокальская,
Н. В. Александров***

Исследование надмолекулярной структуры эпоксидных смол было посвящено несколько работ [1—5]. В одной из них рассмотрена стойкость эпоксидных смол к действию излучения и установлена корреляция надмолекулярной структуры и физико-механических свойств [3]. Известно также, что электрические свойства многих полимерных материалов зависят от надмолекулярной структуры [6]. Однако вопрос о влиянии надмолекулярной структуры эпоксидных компаундов на их электро-физические свойства специально не рассматривался, хотя именно этот вопрос представляет особый интерес, так как значительная часть выпускаемых промышленностью эпоксидных смол используется в электроизоляционной технике. Настоящая работа посвящена этому вопросу. Наряду с изучением изменения надмолекулярной структуры в процессе длительного теплового старения производили измерение потерь в весе и электрической прочности с целью установления корреляции между указанными характеристиками.

Исследование подвергали эпоксидные компаунды на основе смолы СУ-205 (фирма «Ciba», Швейцария) (типа отечественной смолы ЭД-5) с различными отвердителями (табл. 1).

Таблица 1
Рецептура компаундов

Компаунд, №	Тип отвердителя	Дозировка отвердителя, вес. ч.
I	Диаминодифенилсульфон	35
II	Комплекс трехфтористого бора сmonoэтаноламином	4
III	Метилтетрагидрофталевый гидрид	80

Отверждение производили путем ступенчатой термообработки по следующему режиму: 130° (24 часа) + 150° (24 часа) + 180° (6 час.). Надмолекулярную структуру изучали электронно-микроскопическим методом при помощи угольных реплик, оттесненных палладием с поверхности хрупких сколов эпоксидных смол. Реплики фотографировали на микроскопе УЭМВ-100. В некоторых случаях поверхность сколов перед репликацией подвергали травлению активным кислородом, используя для этой цели установку, аналогичную описанной в работе [7].

Потери в весе эпоксидных компаундов, подвергаемых изотермическому тепловому старению, определяли на образцах в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной

около 3 мм. Электрическую прочность измеряли на образцах стеклопластиков, содержащих в качестве стеклонаполнителя 68—70% стеклоткани ЭО.1, которую пропитывали под вакуумом с последующим прессованием. Образцы толщиной 0,5 мм испытывали в трансформаторном масле путем плавного подъема напряжения частоты 50 Гц, диаметр электродов — 25 мм.

Результаты и их обсуждение

Фотографии реплик с поверхности сколов изучаемых образцов приведены на рис. 1. Из этих данных следует, что структура образца I (рис. 1, а — в) в процессе теплового старения существенно изменяется.

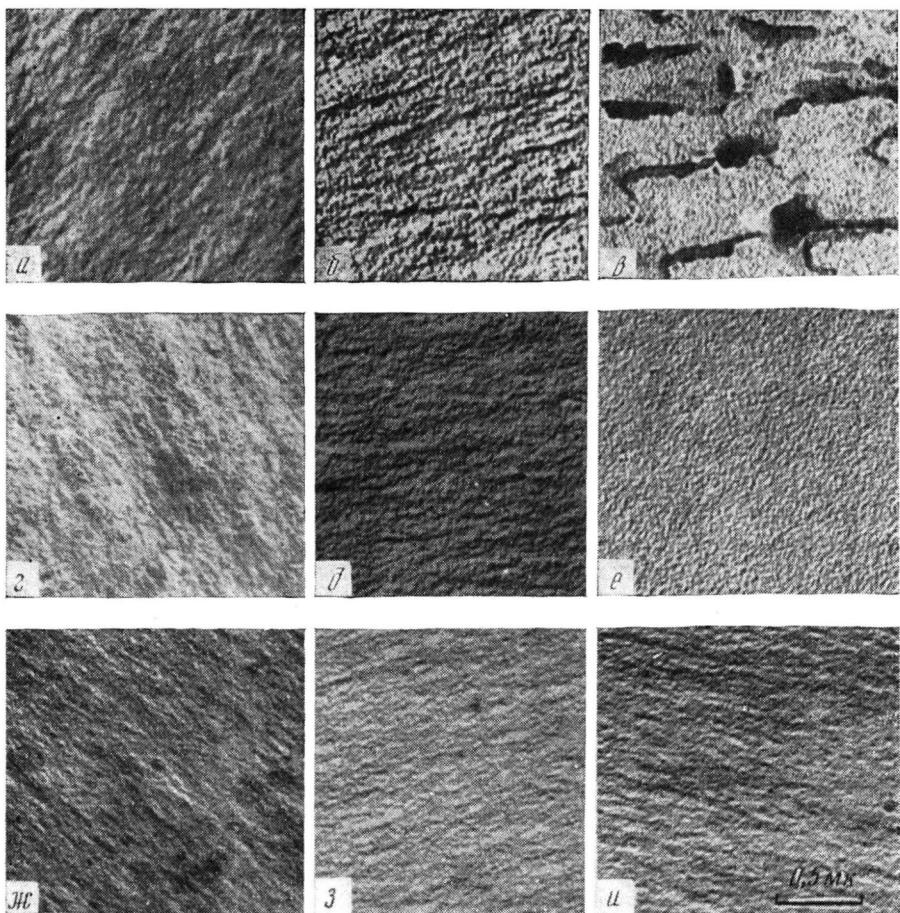


Рис. 1. Реплики со сколов компаундов I (а — в); II (г — е) и III (ж — и) в исходном состоянии (а, г, ж) и после старения образца в течение 30 (б, д, з) и 50 суток (в, е, и)

Образец II сравнительно мало изменяется в процессе теплового старения вплоть до 30 суток (рис. 1, г — е). Однако у этого образца после 50 суток старения обнаруживается практически полная «глобулизация». Размер глобул составляет 150—200 Å (рис. 1, е). Структура образца III в процессе теплового старения остается практически неизменной даже после 50 суток старения (1, ж — и) и состоит из плотно примыкающих друг к другу фибрилlopодобных образований и небольшого количества единичных глобул. Несмотря на то, что метод реплик с поверхности сколов полимерных блоков хорошо зарекомендовал себя при изучении надмолекулярной структуры многих полимеров, некоторые исследователи высказывают

сомнение в достоверности данных, полученных этим методом. Основные возражения при этом сводятся к двум пунктам. Во-первых, раскалывание полимера сопровождается локальным повышением температуры, что, в свою очередь, может вызвать кристаллизацию низкомолекулярных добавок, примесей, частичное оплавление самого полимера, если он закристаллизован и т. п. [8—10]. Во-вторых, поверхность скола может быть искажена значительными пластическими деформациями, которые неизбежны при раскалывании полимера даже при $T < T_{xp}$, и таким образом отражать не только характер внутренней структуры, но и условия прорастания трещин [8, 10—14].

Оба эти возражения (особенно второе) представляются нам весьма обоснованными. Поэтому наряду с репликацией объектов, представляющих собой свежеобразованные поверхности хрупких сколов, была произведена репликация поверхности сколов после их обработки активным кислородом. При этом происходит удаление (выгорание) поверхностного слоя полимера [15] и тем самым в значительной степени должно быть устранено влияние на рельеф поверхности рассмотренных выше факторов. На рис. 2 приведены полученные результаты.

Как видно из этих данных, травление несколько меняет картину поверхности, но общие закономерности, обнаруженные на образцах, не подвергавшихся травлению, сохраняются. Так, например, старение приводит к существенному изменению структуры образца I (рис. 2, а — в). Травление поверхности скола позволяет выявить глобуллярную структуру образца как в исходном состоянии (рис. 2, а), так и на промежуточных стадиях процесса старения (рис. 2, б). Кроме того, травление позволяет выявить глобуллярную структуру в исходном состоянии и у образца II (рис. 2, г), а также существенное изменение структуры в процессе старения: увеличение размера глобул, появление «связующего» (промежутки между глобулами заполнены материалом, структура которого в данных условиях не разрушается). Интересно отметить, что размеры глобул, наблюдавшихся на рис. 2, д и рис. 1, е практически совпадают (150—200 Å), и отличие между этими рисунками выражается только в четком выявлении глобуллярной структуры образца на рис. 2, д.

Травление активным кислородом позволило лучше выявить также детали структуры поверхности образца III, что видно при сравнении рис. 1, 2. При этом хорошо видно, что структура образца III в процессе теплового старения практически не изменяется (рис. 2, е, ж). Таким образом, метод репликации поверхности хрупких сколов в применении к изучаемым образцам, представляющим собой аморфные полимеры сплошной структуры, вполне пригоден. При этом применение кислородного травления весьма желательно, так как позволяет углубить представления о структуре изучаемых объектов, выявлять более четко детали надмолекулярной структуры.

Рассмотрим теперь некоторые результаты, полученные при изучении электро-физических свойств образцов I—III, представленных в табл. 2, где приведены потери в весе и электрическая прочность в процентах от исходных значений. Как следует из приведенных данных, образцы I и II отличаются значительно меньшей стабильностью, чем образец III. Эти данные хорошо согласуются с результатами других авторов. В частности, установлено, что стабильность электрических характеристик и веса в процессе теплового старения значительно выше у эпоксидных компаундов с

Таблица 2
Зависимость стабильности некоторых свойств эпоксидных компаундов от типа отвердителя при тепловом старении

Компаунд, №	Потери в весе, %		Электрическая прочность, %	
	Время, сутки			
	30	50	30	50
I	4,6	5,2	82	60
II	7,7	9,5	74	53
III	2,0	2,4	98	95

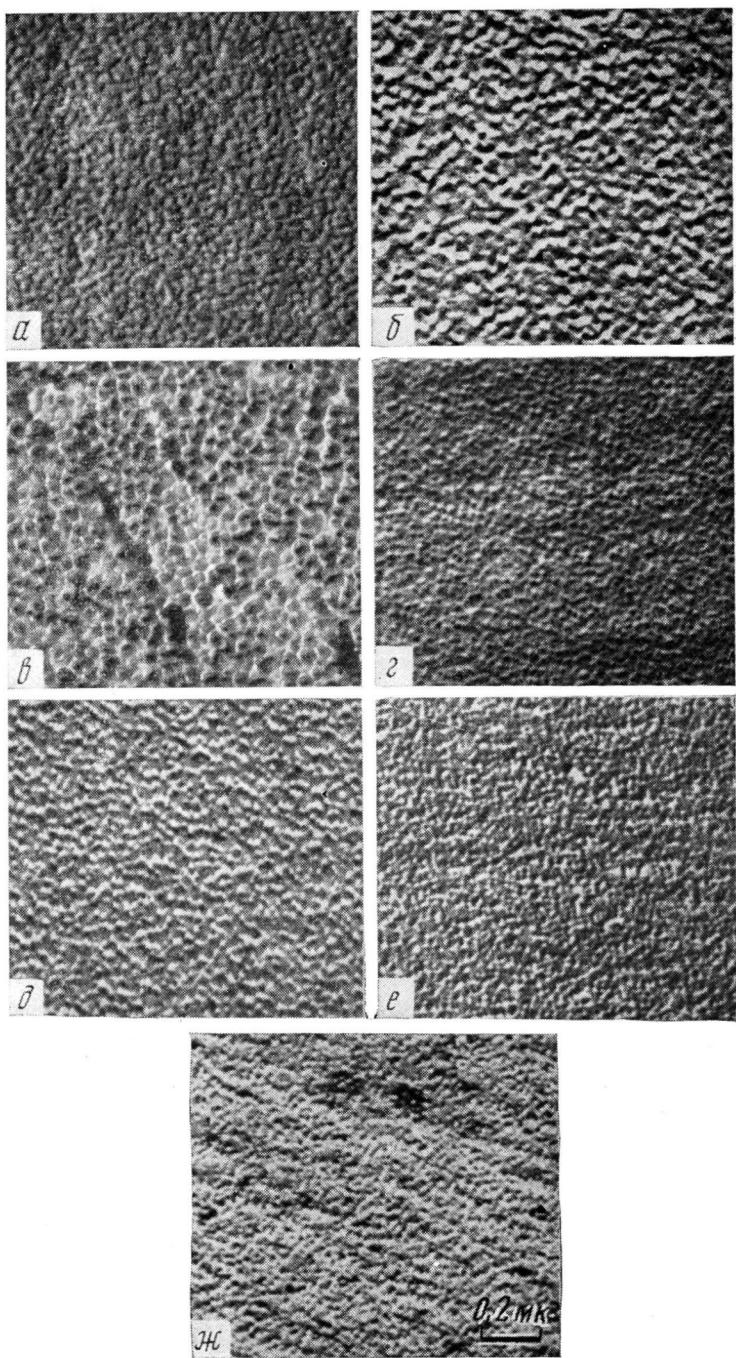


Рис. 2. Реплики со сколов компаундов I ($\alpha - \varepsilon$), II (ε, δ) и III (ε, ζ), обработанных активным кислородом в исходном состоянии ($\alpha, \varepsilon, \gamma$) и после старения в течение 30 (δ) и 50 суток ($\varepsilon, \delta, \zeta$)

ангидридными отвердителями (и в том числе с метилтетрагидрофталевым ангидридом). Компаунды с отвердителями аминного типа, а также содержащие комплекс BF_3 с амином в этом отношении значительно уступают первым [16—19].

Таким образом, существенное изменение надмолекулярной структуры в процессе длительного теплового старения характерно для тех образцов,

которые, как следует из табл. 2 наименее стабильны в отношении потерь в весе и электрической прочности.

Образец, отличающийся незначительными потерями в весе и стабильностью электрической прочности в процессе теплового старения, не обнаруживает при этом существенных изменений надмолекулярной структуры. Это обстоятельство свидетельствует о корреляции электрофизических свойств с характером надмолекулярной структуры. Полученные результаты позволяют более обоснованно подходить к выбору композиций изоляционных материалов.

Считаем своим приятным долгом поблагодарить А. Е. Чалых и И. П. Павлову за помощь в освоении методики кислородного травления образцов.

Выводы

1. Обнаружена зависимость характера надмолекулярных структур эпоксидных компаундов и их устойчивости к действию температуры от типа отвердителя.

2. Установлена корреляция стабильности надмолекулярной структуры и электрофизических свойств в процессе теплового старения.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Erath, M. Robinson, J. Polymer Sci., C3, 65, 1963.
2. E. Erath, R. Spragg, J. Polymer Sci., 35, 129, 1959.
3. А. Н. Неверов, Н. А. Биркина, Ю. В. Жердев, В. А. Козлов, Высоко-молек. соед., A10, 463, 1968.
4. Ю. В. Жердев, В. А. Козлов, А. Я. Королев, 7-я Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, секция III, Киев, 1969, стр. 24.
5. Ю. Г. Тарасенко, Н. А. Усков, 7-я Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, секция III, Киев, 1969, стр. 29.
6. С. Н. Колесов, Диссертация, 1968.
7. Р. М. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
8. Б. С. Касаткин, В. Д. Гринюк, Механика полимеров, 1967, 286.
9. Р. П. Брагинский, М. И. Ледовский, Э. Э. Финкель. 7-я Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, Киев, секция III, 1969, стр. 28.
10. J. L. Kardos, E. Baeg, D. Moggwo, J. Polymer Sci., B4, 459, 1966.
11. С. М. Ткачук, Г. П. Андре, К. И. Турчанинова, Л. А. Игонин, Высоко-молек. соед., B9, 24, 1967.
12. Р. З. Рахимов, Н. З. Муртазин, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, 1969, Москва, стр. 78.
13. R. J. Bird, J. Mann, G. Pogalny, G. Rooney, Polymer, 7, 307, 1966.
14. C. T. Forwood, A. J. Forty, Proc. Brit. Ceram. Soc., 1966, N 5, 69.
15. E. Jakopic, Electroc Microscopy, v. 1, Delft, 1960, p. 559.
16. R. B. Feuchtbau, Insulation, 1962, N 10, 47.
17. I. Delmonte, Chem. Engng Progr., 58, 51, 1962.
18. C. H. Jacob, L. Andre, Insulation, 1962, N 7, 24.
19. R. B. Leman, Brit. Plast., 36, 336, 1963.

CORRELATION OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE STABILITY OF EPOXY RESINS WITH THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

*V. E. Bastin, L. M. Korsunskii, O. Yu. Shokal'skaya,
N. V. Aleksandrov*

Summary

It has been shown by electron microscopy that the supermolecular structure of epoxy compounds and its stability in the course of prolonged thermal ageing depend on the kind of the curing agent. The weight and electric strength losses during thermal ageing have been measured and a correlation has been found between the supermolecular structure stability and the electrophysical properties. The obtained data are helpful in choosing optimum compositions of epoxy compounds for practical use.