

Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 2. Опробование.

Method for determining the temperature characteristics of the glass-transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 2. Testing.

А.С. ИВАНИЦКИЙ, А.А. КОРДО, Л.И. БОЙКО, О.В. ТОМЧАНИ

A.S. IVANITSKY, A.A. KORDO, L.I. BOYKO, O.V. TOMCHANI

АО «ОНИП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

Obninsk Research and Production Enterprise Technologiya named after A.G. Romashin

lab.em@technologiya.ru

Описаны особенности и результаты опробования предложенного в первой части публикации (№3–4/2019) способа определения температурных характеристик области стеклования полимеров и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа.

Ключевые слова: полимер, полимерный композит, стеклование, температурные характеристики, диэлектрический анализ

The paper presents specific features and experimental results of the procedure proposed in Part 1 (N3–4/2019) to determine temperature characteristics of glass-transition region of polymers and polymer composites using dielectric analysis.

Keywords: polymer, polymer composite, glass transition, temperature characteristics, dielectric analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32

Введение

Опробование описанного в первой части публикации способа определения температурных характеристик полимеров и полимерных композиционных материалов с применением диэлектрического анализа (ДЭА) выполнено путём испытания плоских образцов ряда реальных материалов и оценки полученных при этом результатов. Оно было направлено, в первую очередь, на проверку:

- а) пригодности способа для материалов с разной физико-химической структурой;
- б) обоснованности выбора температуры стеклования (T_g);
- в) корректности требований, предъявляемых к проведению испытаний и испытательному оборудованию.

Поскольку было достаточно подтверждений принципиальных возможностей предложенного способа, при опробовании использовалось относительно простое испытательное устройство собственной разработки, а перечень объектов испытания был ограничен материалами с температурой стеклования $> 50^\circ\text{C}$.

Испытательное устройство

Структурная схема испытательного устройства изображена на рисунке 1.

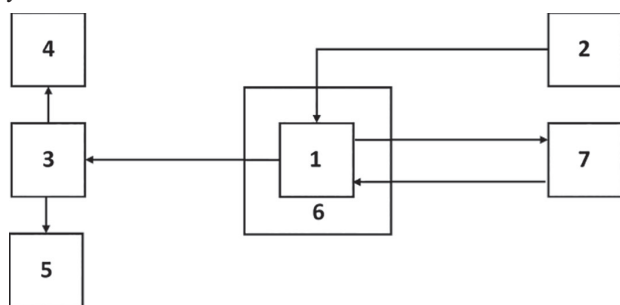


Рис. 1. Структурная схема испытательного устройства. 1 – испытуемый образец; 2 – источник измерительного напряжения; 3 – измерительный преобразователь; 4 – измеритель постоянного напряжения; 5 – измеритель длительности импульсов; 6 – измерительная ячейка; 7 – терморегулятор.

Источник 2 обеспечивает поочерёдную подачу на образец 1 переменного напряжения амплитудой 10 В и частотой 0,316, 1 и 3,16 Гц и постоянного напряжения 10 В. Значения верхней и нижней частот выбраны для получения на логарифмической десятичной

шкале одинаковых межчастотных интервалов, что повышает удобство графоаналитического вычисления энергии активации α -процесса. В образце 1 сохраняется режим заданного напряжения, равного напряжению источника 2. Преобразователь 3 при работе на переменном токе служит для получения двух сигналов: постоянного напряжения, пропорционального абсолютной величине полной проводимости ($|Y|$) образца, и прямоугольных импульсов длительностью, пропорциональной его углу диэлектрических потерь (δ_Σ) или абсолютной величине его фазового угла ($|\varphi_\Sigma|$). При работе на постоянном токе на выходе преобразователя – постоянное напряжение, пропорциональное сквозной проводимости (G); при этом измеритель 5 не используется. Образец размещается между электродами ячейки 6. Требуемые температурные условия в ней задаёт терморегулятор 7.

Измерителями 4 и 5 служат автоматические универсальные приборы фирмы «Актаком» (РФ) – мультиметр АВМ-4085 (в режиме измерения постоянного напряжения) и частотомер АСН-8322 (в режиме измерения длительности импульсов). Описанное преобразование δ_Σ и $|\varphi_\Sigma|$ предпринято из-за того, что частотомер, несмотря на формальное наличие соответствующего режима работы, для непосредственных фазовых измерений оказался непригодным. Остальные составные части устройства созданы специально для него. Источник 2 и преобразователь 3 выполнены с использованием известных, в целом, схемных решений. Ячейка 6 представляет собой систему из двух электродов – неподвижного, более массивного, и подвижного, помещённую в небольшую электрическую печь. Измерение и регулирование температуры осуществляется с помощью термопары, рабочий спай которой находится на неподвижном электроде и электрически изолирован от него. Терморегулятор 7 создан на базе ПИД – регулятора ТРМ 151-01 фирмы «Овен» (РФ) с добавлением тиристорного силового узла.

Выбор режима измерений (постоянный или переменный ток и частота, δ_Σ или $|\varphi_\Sigma|$) и чувствительности преобразователя 3 осуществляется вручную. Относительные погрешности измерения $|Y|$ и $\delta_\Sigma(|\varphi_\Sigma|)$ в области стеклования ($|Y| \approx 10$ нСм, $\delta_\Sigma \approx 5^\circ$ и $|\varphi_\Sigma| \approx 5^\circ$) не превышают 2 и 5% соответственно, относительная погрешность измерения G – не более 1%.

Величина G определяется прямым измерением, а активная (Y') и реактивная (Y'') проводимости и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) – по формулам:

$$\begin{aligned} Y' &= Y'_{\Sigma} - G; \\ Y'' &= |Y| \cos \delta_{\Sigma} = |Y| \sin |\varphi_{\Sigma}|; \\ \operatorname{tg} \delta &= Y'/Y''. \end{aligned}$$

Здесь Y'_{Σ} – общая активная проводимость, описываемая выражением:

$$Y'_{\Sigma} = |Y| \sin \delta_{\Sigma} = |Y| \cos |\varphi_{\Sigma}|.$$

Точность ДЭА

Рассмотрим возможность обеспечения точности по Y' , Y'' и $\operatorname{tg} \delta$, установленной в описании способа, при указанных погрешностях измерения $|Y|$ (θ_Y), δ_{Σ} ($\theta_{\delta_{\Sigma}}$) и G (θ_G). Как упоминалось, они характеризуют устройство (рис. 1) в области стеклования материалов, когда $|Y|$, δ_{Σ} (φ_{Σ}) и G достаточно велики. На начальном этапе подъема температуры погрешности, особенно δ_{Σ} , заметно больше, но для достижения целей испытания это несущественно.

Относительные погрешности вычисления искомых характеристик оценим для обычно выполняющихся условий равноточности измерений, распределения результатов измерения по нормальному закону и некоррелированности их погрешностей.

Погрешности Y'' ($\theta_{Y''}$) и Y'_{Σ} ($\theta_{Y'_{\Sigma}}$) описываются формулами:

$$\begin{aligned} \theta_{Y''} &\approx \sqrt{\theta_Y^2 + (\delta_{\Sigma} \operatorname{tg} \delta_{\Sigma})^2} \theta_{\delta_{\Sigma}}^2; \\ \theta_{Y'_{\Sigma}} &\approx \sqrt{\theta_Y^2 + \left(\frac{\delta_{\Sigma}}{\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}}\right)^2} \theta_{\delta_{\Sigma}}^2. \end{aligned}$$

Согласно первой из них $\theta_{Y''}$ увеличивается с ростом δ_{Σ} . Поэтому для получения

$$\theta_{Y'_{\Sigma}} \approx \sqrt{\theta_Y^2 + \theta_{\delta_{\Sigma}}^2} \approx 5,4\%$$

должно быть $\delta_{\Sigma} \operatorname{tg} \delta_{\Sigma} \lesssim 1$, т.е., $\delta_{\Sigma} \lesssim 0,87$ рад $\approx 50^\circ$. С превышением этого уровня вместо δ_{Σ} измеряется $|\varphi_{\Sigma}|$. При этом θ_Y определяется второй формулой с заменой в ней δ_{Σ} , $\operatorname{tg} \delta_{\Sigma}$ и $\theta_{\delta_{\Sigma}}$ на $|\varphi_{\Sigma}|$, $\operatorname{tg} |\varphi_{\Sigma}|$ и $\theta_{|\varphi_{\Sigma}|}$ соответственно.

С учётом $0 < \delta_{\Sigma} \lesssim 50^\circ$ для $\theta_{Y'_{\Sigma}}$ получается:

$$\theta_{Y'_{\Sigma}} \approx \sqrt{\theta_Y^2 + 0,73 \theta_{\delta_{\Sigma}}^2} \approx 4,7\%.$$

При расчёте Y'_{Σ} по $|\varphi_{\Sigma}| \lesssim 40^\circ$ её погрешность тоже не превышает этого значения.

Погрешность по Y' ($\theta_{Y'}$) описывается формулой:

$$\theta_{Y'} \approx \frac{Y'_{\Sigma}}{Y'_{\Sigma} - G} \sqrt{\theta_{Y'_{\Sigma}}^2 + \left(\frac{G}{Y'_{\Sigma}}\right)^2} \theta_G^2.$$

По мере развития α -процесса разность $Y'_{\Sigma} - G$ уменьшается и $\theta_{Y'}$ растёт. Но и в наиболее неблагоприятной ситуации, когда $G \approx 0,7 \theta_{Y'}$ и $\delta_{\Sigma} \approx |\varphi_{\Sigma}| \approx 45^\circ$ (и $\theta_{Y'_{\Sigma}} \approx 4,4\%$) получается $\theta_{Y'} < 15\%$.

Наконец, погрешность по $\operatorname{tg} \delta$ ($\theta_{\operatorname{tg} \delta}$)

$$\theta_{\operatorname{tg} \delta} \approx \sqrt{\theta_{Y'}^2 + \theta_{Y''}^2}$$

согласно вышеизложенному практически равна $\theta_{Y'}$.

Таким образом, погрешности Y' , Y'' и $\operatorname{tg} \delta$ не превышают допустимых 15–20 %.

Проведение испытаний

В ходе опробования предложенного способа испытано около двадцати различных полимерных материалов – от плёночных и блочных термопластов до слоистых реактопластов, в том числе фольгированных. Далее приведены результаты для их, во многом типичных, представителей: пленки полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) ГОСТ 24234-80 толщиной $\approx 0,13$ мм, полиметилметакрилата (ПММА) ГОСТ 10667-90, компаунда ВЭК-7 ТУ 1-596-475-2015, стеклотекстолита СТЭФ-1 ГОСТ 12652-74, односторонне фольгированных стеклотекстолитов СФ-1-50 ГОСТ 10316-78 и ССТФ ТУ 1-596-409-2000 и стеклопластика с условным названием ЭНФБ/Т10 на основе связующего ЭНФБ ТУ 1-596-36-2005 и стеклоткани Т-10 ГОСТ 19170-2001.

Испытанные образцы имели форму плоского квадрата со стороной ≈ 55 мм. Их количество для каждого материала было не менее двух, а толщина (кроме плёнок) составляла ≈ 1 –2 мм. Все образцы, исключая ПММА и ВЭК-7, были предварительно высушены при 120°C в течение 2 ч и до испытания хранились в герметичном сосуде с активным силикагелем. Для ПММА, ввиду его ничтожного влагопоглощения, сушка не потребовалась, а ВЭК-7 был подвергнут дополнительной термообработке путем нагрева до

230°C с последующим хранением в указанных условиях. В случае плёнок использовались только прижимные электроды измерительной ячейки. На образцы других материалов наносились, с помощью конденсаторного вазелина, электроды из мягкой алюминиевой фольги толщиной ≈ 15 мкм: меньший – диаметром 50 мм и больший – по размеру образца. У фольгированных диэлектриков большим электродом служило их медное покрытие.

Испытания выполнялись при линейном подъеме температуры (T) со скоростью (V_T) $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Композиты испытывались также при $V_T = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Отсчет измеренных величин производился через каждые 10°C . При меньшей V_T значения $|Y|$ и δ_{Σ} ($\operatorname{tg} \varphi_{\Sigma}$) удавалось измерить на всех трёх частотах, а при большей – только на 1 Гц.

Результаты испытаний

Основные результаты испытаний приведены в таблице. Заголовки граф T_1 , T_2 , T_3 и T_4 означают соответственно температуры: начала резкого роста Y'' , максимума $\operatorname{tg} \delta$, максимума Y' и излома графика $\lg G(1/T_0)$, где T_0 – абсолютная температура. В последней графе, T'_c , приведены значения температуры стеклования, найденные другими способами. Зависимости $\lg G(1/T_0)$ у всех материалов имели вид, близкий к нормальному, а энергии активации электропроводности при $T \geq T_4$ составляли ≈ 100 кДж/моль. При этом, как видно из таблицы, для всех материалов выполнялось условие $T_4 < T_1$. С диэлектрическими характеристиками ситуация оказалась сложнее. Хотя у большинства материалов температурные зависимости Y' , Y'' и $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 1 Гц имели, в основном, нормальный вид, у некоторых, включая ВЭК-7, СТЭФ-1 и СФ-1-50, наблюдалось вырождение максимума Y' в некоторое «плечо» на кривой $Y'(T)$. Для них в качестве приблизительного значения T_3 принята температура середины этого «плеча». Температурно-частотные зависимости ёмкости (C) и $\operatorname{tg} \delta$ большинства материалов также соответствовали норме, а энергии активации α -процесса превышали 100 кДж/моль. Правда, у СТЭФ-1 и СФ-1-50 на частоте 0,316 Гц наблюдался аномальный ход $C(T)$ при $T > T_2$, что, скорее всего, связано с развитием миграционной поляризации. В порядке иллюстрации сказанного на рисунках 2 и 3 приведены такие графики для СТЭФ-1. Значительно большим отклонением от нормы были диэлектрические характеристики ЭНФБ/Т-10, иллюстрируемые графиками на рисунках 4 и 5. У этого материала на частоте 1 Гц наблюдался монотонный, без «плеча», рост Y' с температурой, а «плечо» вместо максимума имелось на $\operatorname{tg} \delta(T)$ (см. рис. 4), в связи с чем в таблице указана приблизительная величина T_2 . При этом в области $T > T_2$ температурно-частотные зависимости ёмкости отклонились от нормы на частотах как 0,316, так и 1 Гц (см. рис. 5). Эти искажения тоже можно объяснить миграционной поляризацией, более интенсивной, чем в СТЭФ-1 и СФ-1-50, из-за большей G . Графики на рис. 2–5, получены при $V_T = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Её увеличение, как и при ДМА, должно вызывать их сдвиг к более высоким температурам; для частоты 1 Гц это видно непосредственно из таблицы.

Таблица. Температурные характеристики области стеклования материалов.

Материал	V_T , $^\circ\text{C}/\text{мин}$	t_1 , $^\circ\text{C}$	T_2 , $^\circ\text{C}$	T_3 , $^\circ\text{C}$	T_4 , $^\circ\text{C}$	T'_c , $^\circ\text{C}$
ПЭТФ	1	177	186	193	159	140
ПММА	1	87	107	112	83	85
ВЭК-7	1	165	184	≈ 200	130	170
	5	177	190	≈ 205	149	
СТЭФ-1	1	119	144	≈ 150	103	–
	5	123	148	≈ 155	109	116
СФ-1	1	113	138	≈ 145	100	–
	5	116	142	≈ 150	107	99
ССТФ	1	118	137	143	95	–
	5	128	165	180	115	107
ЭНФБ/Т-10	1	121	≈ 135	–	103	–
	5	129	≈ 142	–	110	130

Для ПЭТФ в качестве T'_c приведена температура максимума тангенса угла механических потерь на частоте 1 Гц при кристалличности $\lesssim 75\%$ [1, р. 99]. Она значительно ближе к T_1 , чем общепринятая величина $\approx 80^\circ\text{C}$. Характер процесса при $T \geq T_1$ не вы-

зывает сомнений в его сегментальной природе, поэтому более низкая температура стеклования может быть объяснена только тем, что она, как это бывает у высококристаллических полимеров [1, р. 97], определена по дипольно-групповой β -поляризации. В пользу этого свидетельствует и отсутствие излома на графике $\lg G(1/T_0)$ в районе 80°C . При использовании ПЭТФ в качестве электроизоляции результат, полученный с применением ДЭА, намного полезнее для оценки его предельной эксплуатационной температуры, чем данные других способов. Это, кстати, подтверждает аналогичное мнение, высказанное в отношении полимерной изоляции в дискуссии по обзору об использовании ДЭА для подобных целей [1, р.р. 101–119].

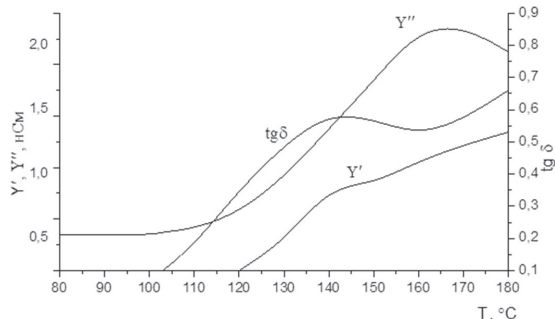


Рис. 2. Температурные зависимости Y' , Y'' и $\text{tg} \delta$ стеклотекстолита СТЭФ-1 на частоте 1 Гц.

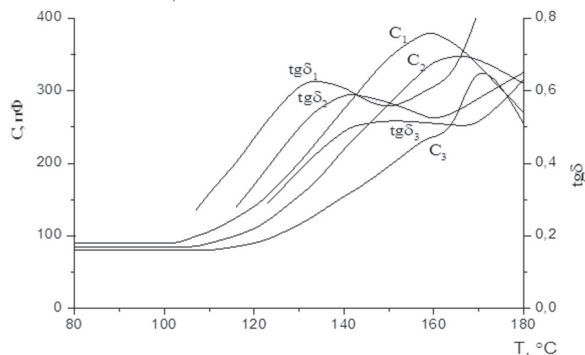


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости C и $\text{tg} \delta$ стеклотекстолита СТЭФ-1; индексы 1, 2 и 3 соответствуют частотам 0,316, 1 и 3,16 Гц.

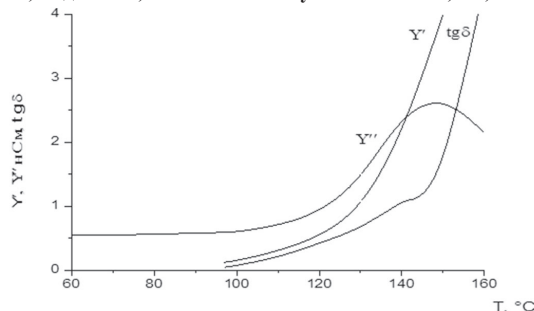


Рис. 4. Температурные зависимости Y' , Y'' и $\text{tg} \delta$ материала ЭНФБ/Т-10 на частоте 1 Гц.

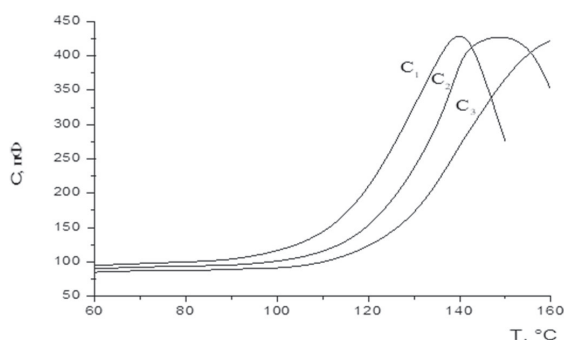


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости C материала ЭНФБ/Т-10; индексы 1, 2 и 3 соответствуют частотам 0,316, 1 и 3,16 Гц.

Для ПММА T'_c найдена по излому температурной зависимости модуля упругости (накопления) на частоте 1 Гц при $V_T = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ [1, р. 256, fig. 2], аппроксимированному согласно [2]. Излом соответствует началу резкого падения этого модуля с температурой. У ВЭК-7 T'_c определена с применением термомеханического анализа. Правда,

она относится к компаунду, не подвергавшемуся дополнительной термостабилизации; последняя должна ее несколько увеличить. У остальных материалов значения T'_c найдены с применением ДМА в том же режиме, что и для ПММА, при трёхточечном изгибе образцов.

Из таблицы видно, что значения T'_c заметно, хотя и в разной степени у разных материалов, отличаются от T_1 – T_4 , что ещё раз подтверждает положение о несовпадении подобных результатов, полученных разными способами. При этом в целом у каждого материала T'_c ближе всего к T_1 , что дополнительно свидетельствует в пользу выбора последней в качестве температуры стеклования T'_c .

Выводы

Предложенный способ позволил оценить достоверность результатов реальных испытаний и определить по ним для различных твёрдых материалов на полимерной основе, как минимум, температуры начала резкого подъёма реактивной проводимости (или ёмкости) T_1 и сквозной электропроводности T_4 , вызванного растормаживанием сегментального движения. Для большинства материалов удалось также найти температуры максимумов тангенса угла диэлектрических потерь T_2 и активной проводимости T_3 (или хотя бы T_2). Наибольшие трудности возникли при испытании слоистых пластиков с повышенной сквозной проводимостью матрицы. Следует ожидать, что с расширением диапазона испытательных температур к более низким значениям способ будет достаточно эффективен и в отношении полимерных эластомеров.

По совокупности соображений, высказанных в первой части публикации, и результатов опробования способа наиболее предпочтительна в качестве T'_c температура T_1 . Температуры T_2 – T_4 могут служить дополнительными характеристиками области стеклования. Заметные отличия T_1 от T'_c показывают, что предложенный способ не может служить заменой другим способом, а его результаты следует рассматривать как самостоятельные специфические характеристики материала, имеющие особое значение для полимерной электроизоляции.

Принципиальный подход к осуществлению испытаний (подготовка образцов, выбор пределов и точности измерений и т. д.), в целом, себя оправдал. Тем не менее, представляется целесообразной его некоторая корректировка. Так, для снижения негативного влияния миграционной поляризации частоту 0,316 Гц следует заменить более высокой частотой ≈ 10 Гц, оставив основную частоту равной 1 Гц, а также предусмотреть ещё хотя бы две повышенные (≤ 100 Гц) частоты. Далее, при испытаниях до $T > 230$ – 250°C для нанесения фольговых электродов необходимо использовать более высокотемпературные, чем конденсаторный вазелин, вещества. В особо ответственных случаях вместо фольговых надо применять электроды в виде слоёв напыленного металла. Наконец, желательно уменьшить хотя бы до 3 – 5°C температурные интервалы между очередными измерениями для повышения точности определения T_2 и T_3 и, кроме того, обеспечить возможность измерений на трёх частотах при всех значениях V_T ; это, скорее всего, потребует полной автоматизации процесса испытаний.

Испытательного оборудования, полностью подходящего для реализации предложенного способа, в настоящее время не существует. Наиболее подходят для этого, по рекламным данным, диэлектрические спектрометры, в частности, Concept (более десяти моделей) фирмы Novocontrol Technologies GmbH & Co (ФРГ) и Solartron 1296 (4 модели) фирмы Solartron Analytical (США), но при условии дополнения каждого измерителем проводимости постоянного тока и соответствующего изменения программного обеспечения. Правда, дороговизна такого оборудования и его значительное недоиспользование по частотному диапазону могут сделать оправданной разработку специальной испытательной установки, например, усовершенствованного варианта устройства по рис. 1.

В заключение авторы выражают признательность С.В. Ворвуль, выполнившей определение T'_c у большинства материалов, кандидату технических наук А.В. Хабенко за информацию о T'_c компаунда ВЭК-7 и кандидатам химических наук С.А. Долматову и П.П. Чегодаеву за обсуждение работы.

Литература

1. Assignment of the Glass Transition / Rickey J. Seyler, editor. ASTM special technical publication 1249. – Baltimore: MD. 1994. – 310 p.
2. ASTM E1640-13 Standard test method for assignment of the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis.