

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭПОКСИДНОПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ
ПОЛИМЕРОВ

К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных исследованию свойств эпоксидных смол [1—4]. В работах [1, 2] рассмотрены термомеханические свойства эпоксидных смол, отверженных фталевым и малеиновым ангидридом, и найдены температуры стеклования (T_g). Представляет определенный интерес выяснение влияния введения полиоргансилоксанов на изменение термомеханических и электрических свойств эпоксидной смолы. Нами были исследованы эпоксидная смола Э-37, содержащая в качестве отвердителя 20% фталевого ангидрида (полимер I). Затем в эту смолу вводилось 20% полиметилфенилсилоксана, полученного конденсацией метилфенилдихлорсилана (полимер II). Полимер III представлял собой композицию эпоксидной смолы, содержащей 27% полифенилсилоксана, полученного согидролизом и конденсацией метилфенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана при соотношении 1 : 5. Кроме того, исследовалась эпоксидная смола, содержащая 20% полиметилфенилсилоксана, но в качестве отвердителя был введен раствор полиалюмофенилсилоксана в стироле (полимер IV) [5]. Все эти полимеры подвергали отверждению в течение 10 час. при 130° и последующему нагреванию в течение 48 час. при 150° .

Для выяснения влияния эпоксигрупп на электрические свойства был исследован полимер I без отвердителя. Оказалось, что этот полимер при -45° и частоте $1,5 \cdot 10^6$ гц имеет максимум тангенса угла диэлектрических потерь, обусловленный наличием полярных групп.

Отверженный полимер I, также обладает температурно-частотной зависимостью ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ в пределах 40 — 75° для частот 100 — $1,5 \cdot 10^6$ гц. Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в зависимости от температуры даны на рис. 1, кривая 1.

Эпоксидно-полисилоксановый полимер II имеет релаксационную зависимость поляризации в диапазоне температур 70 — 130° . При этом величина диэлектрической проницаемости, ее изменение, максимальная величина тангенса угла потерь для этого полимера ниже, чем для полимера I (кривая 2). Полимер III содержит полифенилсилоксановые молекулы и соответственно большее число фенильных групп. Это привело к дальнейшему уменьшению диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в максимуме и к повышению области релаксационной поляризации до 92 — 146° .

Введение полиалюмофенилсилоксана вместо фталевого ангидрида в качестве отвердителя (полимер IV) резко изменяет электрические свойства. Это выражается в том, что тангенс угла потерь начинает возрастать только при 110° . Диэлектрическая проницаемость изменяется, проходя через максимум. Полимеры I—III обладают дипольно-эластическим механизмом потерь; в полимере IV соответствующего дипольно-эластического максимума тангенса угла потерь до 200° не обнаружено.

Термомеханические исследования полимеров I—IV показывают, что

введение 20% линейных полиметилфенильных звеньев снижает T_c с 100° для полимера I до 56° для полимера II.

Введение 27% полифенилсилоксана, содержащего большее число фенильных групп (полимер III), повышает T_c примерно на 25° по сравнению с полимером II (рис. 2), но все же она ниже, чем у полимера I. Однако область дипольно-эластических потерь лежит в ином температурном ди-

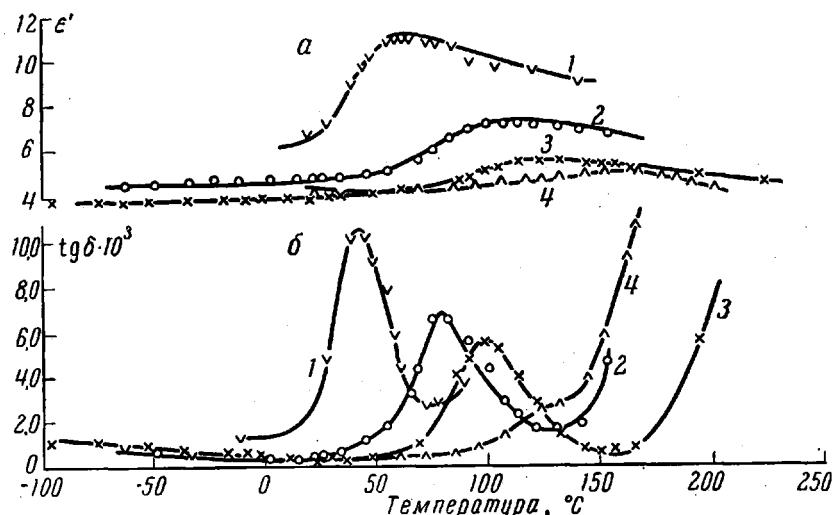


Рис. 1. Зависимость ϵ' (a) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) полимеров I—IV от температуры при частоте 1000 Гц:

1 — полимер I; 2 — полимер II; 3 — полимер III; 4 — полимер IV

пазоне, чем времена релаксации, соответствующие термомеханическим исследованиям.

T_c можно оценить из температурно-частотной зависимости тангенса угла потерь путем экстраполяции зависимости $\lg \tau$ от $1/T$ к величине $\tau = 1$. Такая оценка показывает, что T_c полимера I равна 10°, для полимера II — 40° и для полимера III равна 60°.

T_c , найденные из электрических данных для полимеров II и III, на 15—20° ниже, чем T_c , найденные из термомеханических свойств, а для полимера I — ниже на 90°. Это указывает на то, что природа проявления релаксационных свойств при электрических и механических воздействиях для полимера I явно различна, так же как, по-видимому, и для полимеров II и III.

Величина высокоэластической деформации снижается от полимера II к IV (рис. 2). Для полимеров I и III ее величины близки. Кроме того, заметно, что с ростом температуры высокоэластическая деформация снижается, причем наиболее заметно у полимеров II и III.

Введение 20% линейных молекул полиметилфенилсилоксана увеличивает высокоэластическую деформацию, в то время как введение 27% полифенилсилоксана оставляет ее примерно равной деформации эпоксидной смолы, отверженной фталевым ангидридом. Полиалюмосилоксан уменьшает высокоэластическую деформацию.

Температура размягчения T_p наименьшая у полимеров I и IV и равна $\approx 270^\circ$. Полимер, содержащий 20% полиметилфенилсилоксана, размягчается при 285° . Полимер III, содержащий большее количество полифенилсилоксанных звеньев, имеет наиболее высокую T_p , равную 290—300°. Из этих данных и рис. 2 можно сделать вывод, что T_p полимеров I, II и IV близки. Полимер II, в состав которого введены линейные молекулы полиметилфенилсилоксанов, возможно, начинает размягчаться при 230—

240°, но этому противодействуют процессы структурирования, происходящие в это время. Возможно, что такие процессы имеют место и в полимере III (см. рис. 2). Однако вследствие наличия спицовых полиметилфенильных структур, или вследствие наличия большого числа фенильных групп, размягчение его начинается при более высоких температурах.

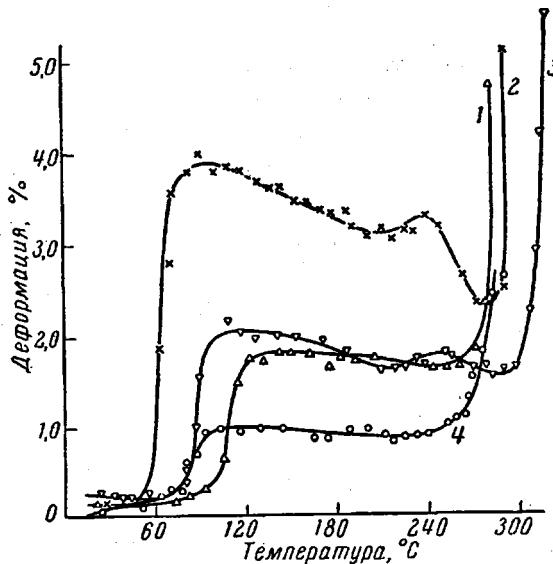


Рис. 2. Зависимость термомеханических свойств полимеров от температуры:

1 — полимер I; 2 — полимер II; 3 — полимер III;
4 — полимер IV

Высокоэластичный модуль упругости полимера IV вследствие применения полиалюмосилоксана выше, что определяет меньшее значение высокоэластической деформации, чем у полимеров I, II и III.

В одной из работ (см. [1]) термомеханические исследования эпоксидных смол были проведены до 240°. В нашей работе термомеханические свойства были изучены до 350° для смолы ЭД-6, содержащей 50% фталевого ангидрида. Опыты показали, что при 340—350° она течет подобно тому, как течет при 280° эпоксидная смола Э-37, содержащая 20 или 30% фталевого ангидрида. Отверженные эпоксидные смолы ЭД-6 и Э-37 при повышенных температурах обладают текучестью, вероятно, вызванной частичной деструкцией полимера. Эти данные показывают, что отверждение эпоксидных смол как фталевым ангидридом, так и полиалюмосилоксаном приводит к образованию высокоплавких продуктов с температурами течения, лежащими в области 270—300°.

Резко отличные свойства имеют полимер V, представляющий собой блок-полимер полироганосилоксановой смолы, полученной при соотношениях диметилдихлорсилана, метилтрихлорсилана и фенилтрихлорсилана 0,7 : 0,5 : 1,0, и эпоксидной смолы ЭД-6, в состав которого введены 0,1 моля фениламинометилдизэтоксисилана, и полимер VI, полученный по рецепту полимера V, но без ЭД-6.

Как следует из рис. 3, свойства этих полимеров значительно отличаются. Так полимер VI после термообработки при 200° в течение 22 час. имеет T_c , равную 60°; величина высокоэластической деформации достигает 5%, а затем она за счет структурирования и роста высокоэластического модуля упругости резко снижается, составляя при 500° 1,5%. Дальнейшее повышение температуры до 540° и выше ведет к появлению течения. Нагревание в течение 24 и 72 час. при 250° ведет к структурированию, что видно из повышения T_c и уменьшения высокоэластической деформации.

Полимер V, содержащий эпоксидную смолу ЭД-6, подвергшийся отверждению при 200° в течение 22 час., имеет T_c , равную $\approx 80^\circ$. Высокоэластическая деформация его ниже, чем у полимеров I, II, III и IV. Размягчение начинается при 360° , т. е. при температуре, близкой к размягчению смолы ЭД-6, отверженной фталевым ангидридом.

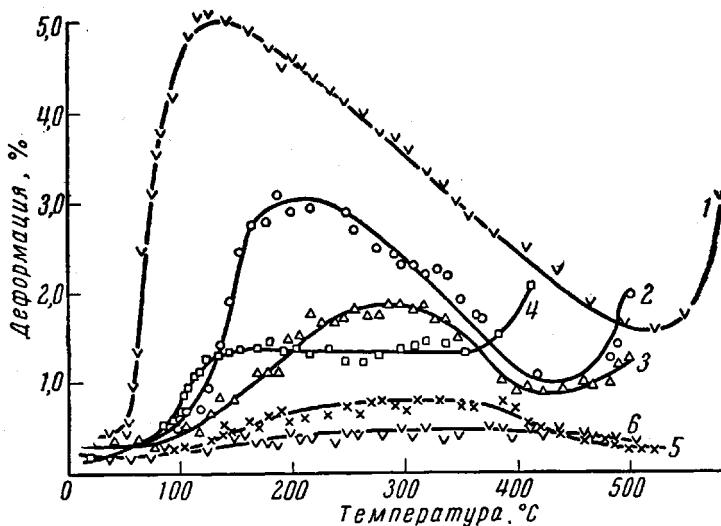


Рис. 3. Зависимость термомеханических свойств полимеров VI (кривые 1, 2, 3) и V (кривые 4, 5, 6) от температуры и термообработки:

1, 4 — исходные полимеры; 2, 5 — термообработка 24 часа при 250° ; 3, 6 — 72 часа при 250°

Термообработка полимера V при 250° в течение 24 и 72 час. приводит к уменьшению или полному исчезновению как высокоэластической деформации, так и заметного течения вплоть до 500° (рис. 3, кривые 4, 5, 6).

Электрические исследования полимеров V и VI показали, что вплоть до 250 — 300° нет заметного возрастания тангенса угла диэлектрических потерь, абсолютное значение которого не превышает $0,2$ — $0,4 \cdot 10^{-2}$ (частота 1000 гц). Диэлектрическая проницаемость равна 3,40 при 20° и с повышением температуры снижается; снижение усиливается при 120 — 130° . Измерения при частоте 100 гц показывают на наличие дипольно-эластических потерь при 250 — 260° как у полимера V, так и у полимера VI.

Механическая прочность полимеров V и VI при комнатной температуре составляет 210 — 220 кГ/см 2 . С ростом температуры она снижается примерно одинаково до 100° . Выше 100° прочность полимера VI понижается значительно больше, чем V, и если при 100° она составляет 75 кГ/см 2 , то при 125° — всего 13 кГ/см 2 . При этом удлинение образцов полимера VI перед разрывом при 20° составляет 10%, при 100° — 60% и при 125° — 30%. Полимер V имеет прочность при 113° порядка 116 кГ/см 2 , а при 190° — порядка 26 кГ/см 2 ; при этом удлинения при разрыве не превышают 20—25% при 160 — 190° . При более низких температурах удлинение составляет 10—15%. Из механических исследований вытекает, в полном соответствии с термомеханическими исследованиями, что переход в высокоэластическое состояние у полимера VI происходит при более низкой температуре, чем у полимера V, и что полимер VI обладает большей эластичностью, чем полимер V.

Выводы

1. Понижение температуры стеклования эпоксидно-полисилоксанных смол является следствием введения полисилоксанов.
2. Термомеханические и электрические свойства рассмотренных соединений не являются суммой аддитивных свойств эпоксидных и полисилоксанных полимеров.
3. Эпоксидные и эпоксидно-полисилоксанные смолы с ростом температуры последовательно переходят в высокоэластическое и вязкотекучее состояние.
4. При введении эпоксидной смолы в полидиметилполифенилсиликсан повышается механическая прочность при высоких температурах.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., 1, 103, 109, 1959.
2. R. Wegler, Angew. Chemie, № 19/20, 582, 1955.
3. H. K. Weiss, Industr. and Engng. Chem., 49, 1089, 1957.
4. W. Fisch, W. Hoffmann, J. Polymer Sci., 12, 97, 1954.
5. К. А. Адрианов, Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева, Э. З. Аснович, Высокомолек. соед., 1, 244, 1959.

THERMOMECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE POLYMERS

K. A. Andrianov, G. E. Golubkov

Summary

The results of investigations of epoxypolysiloxane polymers of various composition have been presented. The existence of relaxational change in polarization in an electric field has been shown and the effect of polysiloxanes and epoxy resins on the mechanical and thermomechanical properties has been described.