

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 5

УДК 678.01 : 53 : 678.674

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОВОЙ ПЕНТАФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ И ЕЕ РАСТВОРОВ

Г. Г. Петржик, А. А. Трапезников

Исследование строения растворов связующего лакокрасочных эмалей представляет интерес в связи с процессами совмещения связующего с пигментом и наполнителем и формированием покрытий [1]. Применение диэлектрических методов к изучению таких систем представляет и общенациональный интерес для строения полимеров.

В предыдущих работах [2, 3] нами было исследовано межмолекулярное взаимодействие и влияние природы растворителя в растворах лаковых полиэфирных смол методом электропроводности. Данная работа посвящена исследованию свойств и строения растворов пентафталевой смолы (ПФЛ-03) по изменению диэлектрической проницаемости на высоких частотах.

Пентафталевая смола ПФЛ-03 — полиэфир, сравнительно низкой степени полимеризации, модифицированный 70% льняного масла. В нормальных условиях ПФЛ-03 представляет собой жидкость с вязкостью 2200 *пуз* и плотностью $d = 1,1 \text{ г/см}^3$. В качестве растворителей использовали уайт-спирит (проводимость при $25^\circ \text{ } \kappa = 2 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, плотность $d = 0,77 \text{ г/см}^3$ и диэлектрическая проницаемость $\epsilon' = 1,83$) и вазелиновое масло ($\kappa < 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $d = 0,88 \text{ г/см}^3$, $\epsilon' = 2,20$). Для измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь (ϵ'') применяли мост переменного тока Р-525 и Q-метр типа М-803А (фирма Ferisol, Франция). Прибор непосредственно измеряет изменение добротности (ΔQ) с точностью до 0,5 в области значений $Q = 5 \div 500$ и величину емкости с погрешностью не более $\pm 1\%$ и точностью отсчета до $\pm 0,1 \text{ пкФ}$.

В работе использовали диапазон частот $50 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$ и температуру $7 - 80^\circ$. Ячейки представляли собой концентрические цилиндры из нержавеющей стали, изолированные фторопластом-4. В работе использованы три ячейки с активными емкостями 66, 46 и $37,5 \text{ пФ}$. Дополнительную постоянную емкость ячеек, не меняющуюся при заполнении, рассчитывали из геометрических размеров изоляционных муфт. Температуру регулировали с точностью $\pm 0,1^\circ$. В области низких частот в результаты диэлектрических потерь вводили поправку на проводимость, которую измеряли на постоянном токе [2].

Наличие большого числа эфирных групп в главной цепи, присутствие гидроксильных и карбоксильных групп, не вступивших в реакцию этерификации, обусловливают существование постоянных дипольных моментов как отдельных звеньев, так и молекул в целом. Это приводит к возникновению дипольной поляризации и изменению диэлектрической проницаемости в широкой области радиочастот.

На рис. 1 представлена зависимость ϵ'' от частоты электрического поля для смолы ПФЛ-03 при различных температурах. Как видно дипольная поляризация обладает широким набором времени диэлектрической релаксации. Полученные результаты хорошо подчиняются уравнению Коула — Коула [4]

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon) / [1 + (j\omega\tau_m)^{1-\alpha}],$$

где ε^* — комплексное значение диэлектрической проницаемости при угловой частоте $\omega = 2\pi f$ (f — частота в Гц); ε_∞ — диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow \infty$; ε_s — статическая диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow 0$, $j = \sqrt{-1}$; τ_m — наиболее вероятное значение времени диэлектрической релаксации; α — показатель, отражающий распределение времен релаксации.

На рис. 2, а представлены круговые зависимости по Коуллу — Коуллу для смолы ПФЛ-03 при различных температурах. Их графическая обработка сведена в табл. 1.

Величина ε_∞ в пределах погрешности экстраполяции, для простоты может быть принята не зависящей от температуры и при 298° К равной 2,86. Значение погрешности ε_∞ в табл. 1 и последующих в связи с экстраполяцией в несколько раз превосходит погрешность ε_0 , практически всегда непосредственно измеряемую прибором. Однако это не меняет общей закономерности в относительном расположении диаграмм Коула — Коула и не влияет на интерпретацию результатов. Логарифм наиболее вероятного времени диэлектрической релаксации τ_m (табл. 1) линейно изменяется в зависимости от $1/T$. Наклон прямой определяет наиболее вероятную высоту потенциального барьера ориентации диполей по формуле $\tau_m = \tau_0 \exp(-U/kT)$, где $U = 0,97$ эв.

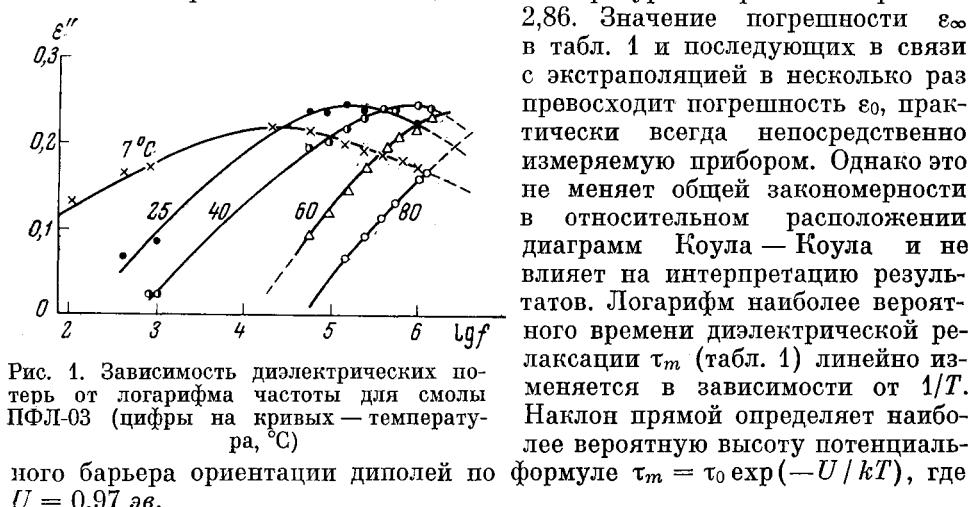


Рис. 1. Зависимость диэлектрических потерь от логарифма частоты для смолы ПФЛ-03 (цифры на кривых — температура, °C)

интересно, что для данной смолы степень распределения времен диэлектрической релаксации (α) снижается при повышении температуры, а ε_m'' (табл. 1) при этом изменяется мало. Наблюдаемое при увеличении

Таблица 1

Результаты обработки диаграмм по Коуллу — Коуллу (рис. 2, а) для диэлектрической проницаемости смолы ПФЛ-03 при различных температурах

$T, ^\circ\text{K}$	ε_∞	ε_s	f_m	$\tau_m, \text{сек.}$	α	ε_{op}	ε_m''	$V_0, \text{эв}$
280	2,7	4,65	19 кгц	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$0,76 \pm 0,02$	1,95	0,22	0,14
298	2,86	4,37	160 кгц	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,61 \pm 0,02$	1,51	0,24	0,13
313	2,86	4,24	1,1 Мгц	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \pm 0,01$	1,38	0,25	0,12
333	2,86	4,16	4,3 Мгц^*	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$0,53 \pm 0,01$	1,30	0,25	0,11
353	2,86	3,99	17 Мгц^*	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$0,43 \pm 0,02$	1,13	0,3	0,9

* Значения получены экстраполяцией уравнения Коула — Коула.

температуры закономерное снижение ширины интервала высот потенциальных барьеров (V_0) (табл. 1), рассчитанное по Фрелиху [5], согласуется с одновременным снижением энергии активации проводимости для подобных смол [2], что говорит об изменении внутреннего надмолекулярного строения смолы в данной области температур. Теория Фрелиха предполагает, что каждый вид смещающихся и ориентирующихся диполей окружжен отличающимся по величине силовым полем. Для данной системы такое явление может возникать за счет межмолекулярного взаимодействия и ограничения подвижности полярных групп. Экстраполяция зависимости $a = \varphi(T)$ (кривая 1 рис. 3) до $a = 0$ дает температуру $t_1 = 170^\circ$, которая соответствует сужению интервала энергий активации до одного значения

и исчезновению межмолекулярного взаимодействия, ограничивающего движение дипольных групп. Можно отметить, что эта температура несколько ниже той, при которой ведут реакции этерификации и модификации подобных смол. Экстраполяция той же зависимости до $\alpha = 1$ дает температуру $t_2 = -55^\circ$, при которой ширина интервала энергий акти-

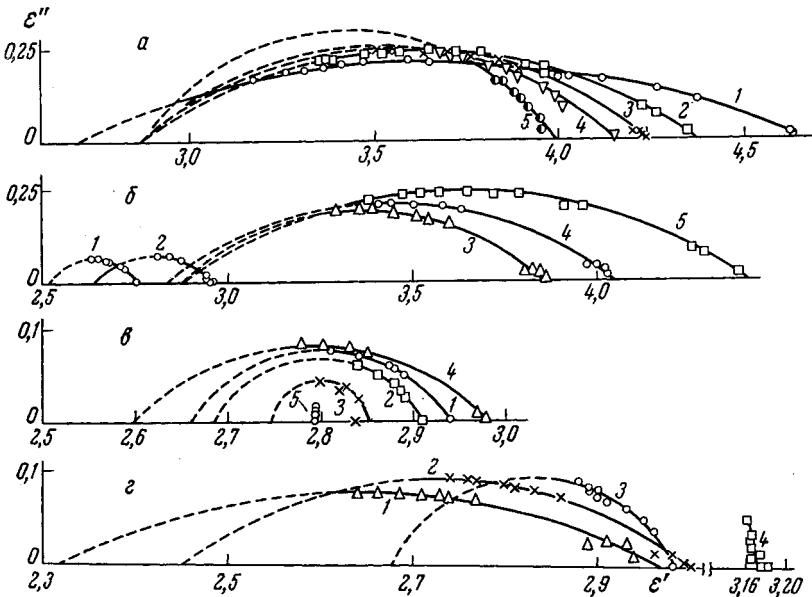


Рис. 2. Диаграммы Коула — Коула для диэлектрической релаксации пентафталевой лаковой смолы ПФЛ-03 в зависимости от:

α — температуры смолы (7, 25, 40, 60 и 80°C — кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно; *β* — концентрации смолы в уайт-спирите 32, 41, 73, 86 и 100 об.% — кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно; *γ* — температуры системы 41% смолы в уайт-спирите (25, 40, 60, 75, 80°C — кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно); *ε''* — природы растворителя в системе, где 41% смолы, 25.0°C . Растворители: 1 — вазелиновое масло, 2 — смесь 2:1 по весу вазелиновое масло : уайт-спирит, 3 — смесь 1:4; бензол : уайт-спирит, 4 — бензол

вации становится большой по сравнению с kT и часть диполей практически перестает ориентироваться. Эта температура, вероятно, близка к температуре стеклования. Кривая 2, рис. 3 представляет зависимость дипольного вклада поляризации $\epsilon_{\text{оп}} = \epsilon_S - \epsilon_\infty$ от температуры. Для данной смолы этот дипольный вклад снижается при повышении температуры до 80° .

Таблица 2

Диэлектрическая релаксация смолы ПФЛ-03 в уайт-спирите при 25°C

$c_{\text{об. \%}}$	ϵ_∞	ϵ_S	f_m	τ_m , сек	α	x	ϵ''_m
100	2,86	4,37	160	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \pm 0,02$	1,51	0,245
86,5	2,82	4,03	400	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,55 \pm 0,02$	1,40	0,215
73,5	2,88	3,85	500	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,52 \pm 0,02$	1,32	0,195
41,3	2,61	2,95	700	$0,23 \cdot 10^{-6}$	$0,46 \pm 0,03$	0,78	0,07
32,0	2,55	2,76	700	$0,23 \cdot 10^{-6}$	$0,37 \pm 0,06$	0,64	0,062

Диаграммы Коула — Коула для системы смола — растворитель при различных концентрациях смолы в уайт-спирите представлены на рис. 2, *б* и их параметры в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что ϵ_∞ сравнительно мало меняется с разбавлением системы в исследованных концентрациях. Значение τ_m снижается, в основном, только в области разбавления до 70%, а распределение времени диэлектрической релаксации (*α*) наблюдается

и при разбавлении до 32%. Это говорит о том, что внутреннее поле для релаксирующих диполей меняется мало. Эти результаты можно объяснить, если предположить, что наблюдаемое изменение ϵ^* связано не со всеми молекулами смолы, а только с молекулами, находящимися в таком взаимодействии, которое мало отличается от взаимодействия молекул в самой смоле, т. е. обязано наличию агрегатов молекул.

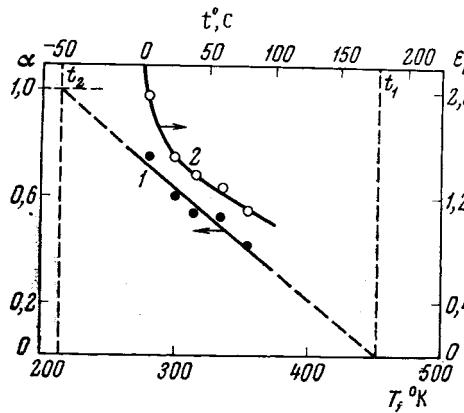


Рис. 3

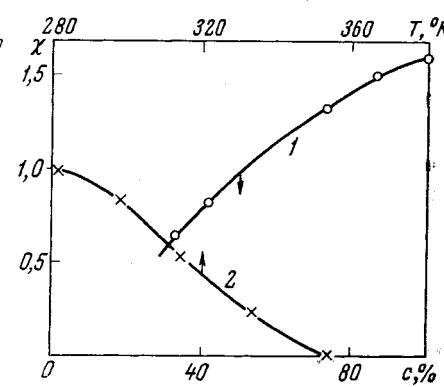


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость распределения времен диэлектрической релаксации (α) и ориентационной составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon_{op} = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ для смолы ПФЛ-03 от температуры

Рис. 4. Относительная дипольная диэлектрическая восприимчивость в функции от концентрации смолы ПФЛ-03 в уайт-спирите и при 250°C (1) и от температуры для $c_{\text{об}} = 41,3\%$ смолы (2)

Относительная дипольная диэлектрическая восприимчивость, определяемая как $\chi = [\epsilon_s - \epsilon_\infty / c] \cdot 100$, отражает вклад дипольной поляризации для единицы объема самих полярных молекул.

Снижение χ , которое происходит, в основном, за счет сильного снижения ϵ_s , можно объяснить, в этом случае, повышением подвижности моле-

Таблица 3

Диэлектрическая релаксация 41,3%-ного раствора смолы ПФЛ-03 в неполярных растворителях

$T^\circ, \text{ K}$	Растворитель	ϵ_∞	ϵ_s	$\tau_m \cdot 10^7$ сек	$\alpha \pm 0,05$	χ
280,5	Уайт-спирит	2,58	2,98	2,0	0,51	1,00
298	То же	2,61	2,95	2,0	0,43	0,83
313	»	2,69	2,91	1,2	0,32	0,53
333	»	2,75	2,85	1,2	0,09	0,24
353	»	—	2,79	—	—	—
298	Вазелиновое масло	2,32	2,97	1,6	0,71	1,57
298	Вазелиновое масло: уайт-спирит — 2 : 1	2,45	3,00	1,6	0,6	1,33
298	Бензол : уайт-спирит — 1 : 4	2,68	2,98	0,8	0,3	0,73
298	Бензол	—	3,16	—	—	—

кул смолы при увеличении содержания растворителя и переориентации диполей в направлении их взаимной компенсации, снижающей для этой части молекул реакцию на внешнее электрическое поле. При таком изменении конформации молекул определенную роль играют водородные связи [6].

Связь диэлектрической релаксации с наличием агрегатов молекул подтверждается ее температурной зависимостью для растворов смолы в уайт-

спирите (рис. 2, ε), а также влиянием природы растворителя (рис. 2, ε') (табл. 3). По мере роста температуры системы, содержащей 41,3% смолы и 59,7% уайт-спирита, величина χ снижается (рис. 4, кривая 2), т. е. число молекул с ограниченной подвижностью диполей снижается. Силовое поле для диполей полярных групп в агрегатах меняется мало (τ_m меняется мало). Для данной системы уже при 80° диполи с замедленной ориентацией полностью отсутствуют, $\varepsilon' = 2,79$ и постоянно на всем диапазоне применяемых частот. Аналогичный механизм изменения диэлектрической проницаемости наблюдается и при постепенном увеличении растворяющей способности растворителя для 41,3%-ного раствора смолы ПФЛ-03 при 25° . Совмещение смолы с вазелиновым маслом при повышенной температуре приводит к относительно грубой непрозрачной дисперсии смолы.

Большое значение χ (1,57), равное в пределах погрешности дипольной диэлектрической восприимчивости ($\varepsilon_{\text{ор}} = 1,51$) самой смолы ($T = 298^\circ\text{K}$, $c = 100\%$, табл. 1), говорит о том, что практически все молекулы смолы при совмещении с вазелиновым маслом находятся в агрегатах и участвуют в диэлектрической релаксации. В смеси вазелиновое масло \rightarrow уайт-спирит с весовым соотношением 2 : 1 растворимость смолы более высокая, соответственно χ и α имеют меньшие абсолютные значения. Далее в порядке улучшения качества растворителя смолы идет уайт-спирит, смесь бензола с уайт-спиритом (1 : 4) и, наконец бензол. В бензоле на всем диапазоне частот $\varepsilon' = 3,16$ не изменяется, т. е. все диполи успевают ориентироваться одновременно с полем до частоты 1 $M\text{Гц}$. Это говорит о хорошей растворимости смолы в бензоле, что связано, вероятно, с наличием бензольных колец в основной цепи молекулы полимера.

Можно предполагать, что обнаруженная микрогетерогенность растворов ухудшает условия перетира и играет определенную роль в так называемом «пигментном шоке» при разбавлении густотертых паст лаками.

Выходы

1. В диапазоне частот 50 $\text{гц} — 1 M\text{Гц}$ исследовано диэлектрическое поведение пентафталевой лаковой смолы и ее концентрированных дисперсий и растворов в уайт-спирите в области объемных концентраций 85—30% и температур $7 \div 80^\circ\text{C}$, в вазелиновом масле, бензоле и смесях этих растворителей с уайт-спиритом при концентрации 41,3% и 25°C .

2. Обнаруженная диэлектрическая релаксация смолы удовлетворяет уравнению Коула — Коула и в исследованной области температур имеет широкое распределение времени релаксации, сужающееся при повышении температуры.

3. Механизм диэлектрической релаксации растворов можно объяснить агрегацией молекул, имеющей место в определенной области температур и концентраций, и зависящей от растворяющей способности растворителя, причем диэлектрические свойства агрегатов и чистой смолы близки. Постоянное значение диэлектрической проницаемости раствора в бензоле во всем исследованном диапазоне частот говорит об отсутствии агрегирования в нем при исследованной концентрации ($c = 41\%$) и температуре (25°C).

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, М. А. Чупеев, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 17.
2. А. А. Трапезников, Г. Г. Петржик, Коллоидн. ж., 27, 453, 1965.
3. Г. Г. Петржик, А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 27, 459, 1965.

4. K. S. Cole, B. N. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
 5. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 121.
 6. Б. Н. Борисов, А. А. Трапезников. Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд. «Наука», 1966, стр. 137.
-

DIELECTRIC BEHAVIOR OF LACQUER PENTAPHTHALIC RESIN AND ITS SOLUTIONS

G. G. Petrzhik, A. A. Trapeznikov

Summary

In connection with compatibility of resin with pigments and fillers dielectric behavior of lacquer pentaphthalic resin PPL-03 and its concentrated solutions in unpolar solvents has been studied. The change of permittivity in studied frequency range (50 cps — 1 Mcps) may be related to slow orientation of dipoles due to intermolecular interaction resulting microheterogeneity of the resin solutions in white spirit and paraffine oil at certain concentration. The increase of the solvent power at coming to benzene decreases its heterogeneity up to its disappearance as determined by the independence of dielectric permeance on frequency.