

УДК 678.55-13:678.01:53

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
С «АКТИВНЫМ» РАСТВОРИТЕЛЕМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ,
ДЕФОРМАЦИОННЫЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙФ. М. Сметов, А. И. Непомнящий, Т. Н. Гуревич,
А. В. Уваров, С. В. Якубович

Известно, что процесс отверждения эпоксидных диановых смол может осуществляться либо по способу полиприсоединения при взаимодействии с ангидридами кислот, ди- и полиаминами, полиаминоамидами и т. п., либо по способу ионной полимеризации под действием инициаторов типа кислот Льюиса, щелочных металлов, металлалкилов и др. Последний способ дает возможность использовать в качестве растворителей для эпоксидных смол соединения, способные к ионной полимеризации, которые сополимеризуются со смолой, давая покрытия с повышенным содержанием нелетучих компонентов [1—4].

Ранее сообщалось [5] о разработке таких систем, отверждаемых под действием эфирата трехфтористого бора. Проведенные исследования показали, что путем изменения состава сополимеров можно получить однослойные непористые покрытия с хорошими защитно-диффузионными свойствами. В настоящей работе исследовалось влияние изменения тех же параметров на диэлектрические и деформационные свойства покрытий, а также на паропроницаемость свободных пленок.

Экспериментальная часть *

Объектом исследования служили эпоксидные диановые смолы Э-40 ($M_n \sim 550-600$) и Э-33 ($M_n \sim 900-1000$), а растворителями — тетрагидрофуран (ТГФ) с т. кип. = 64° и фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) с т. кип. = $120-122^\circ$ (10 мм), n_D^{20} 1,5300. Растворители дважды перегоняли над металлическим натрием. Содержание влаги в системе, определенное по Фишеру, не превышало 0,8%. 2,4-толуиленидиизоцианат содержал 98% основного вещества. Эфират BF₃ вводили в систему в количестве 1 вес. %.

Состав композиций и условия сополимеризации, приведенные в табл. 1, подобраны на основе ранее опубликованных данных [5].

Образцы для измерения диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ и электропроводности χ получали в виде пленок, толщиной 100—120 мк, на стальных пластинках размером 60 × 60 мм, которые служили одним из электродов. Второй электрод диаметром 25 мм наносили на образец путем вакуумного напыления алюминия.

Образцы для измерения паропроницаемости и физико-механических характеристик изготавливали в виде пленок одинаковой толщины.

Измерение ϵ' и $\text{tg } \delta$ производили в диапазоне частот 0,06—200 кГц и 20—250° на мосте TR = 9701 «Ogion», а в диапазоне 200 кГц — 1 мГц — на измерителе добротности Е9-4. Измерения проводили при помощи электродного устройства [6].

* В экспериментальной части работы принимали участие М. Г. Фомичева и А. П. Кузнецова.

Электропроводность определяли на постоянном токе при помощи лампового электрометра типа ИК-62. Погрешность измерения емкости не превышала $\pm 2\%$, а тангенса угла потерь — $\pm 3\%$.

Температуру образца определяли термонпарой хромель — копель в сочетании с самопишущим потенциометром ПС-1, с погрешностью не более $\pm 1^\circ$. Проницаемость пленок для водяного пара определяли по методике [7].

Термомеханические исследования проводили в диапазоне температур 20—200° при нагрузке 0,8 кг/см² [8].

Содержание основных функциональных групп в процессе сополимеризации контролировали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре Н-800 фирмы Хильгер при помощи отражательной приставки. Образцы наносили на алюминиевые полированные пластинки [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые температурной зависимости ϵ' и $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ для пленок, полученных при сополимеризации композиций 5—8 (табл. 1).

Максимумы фактора потерь ϵ'' различных сополимеров наблюдаются при разных температурах ($T_{\text{макс}}$). Так, сополимеризация эпоксидной смо-

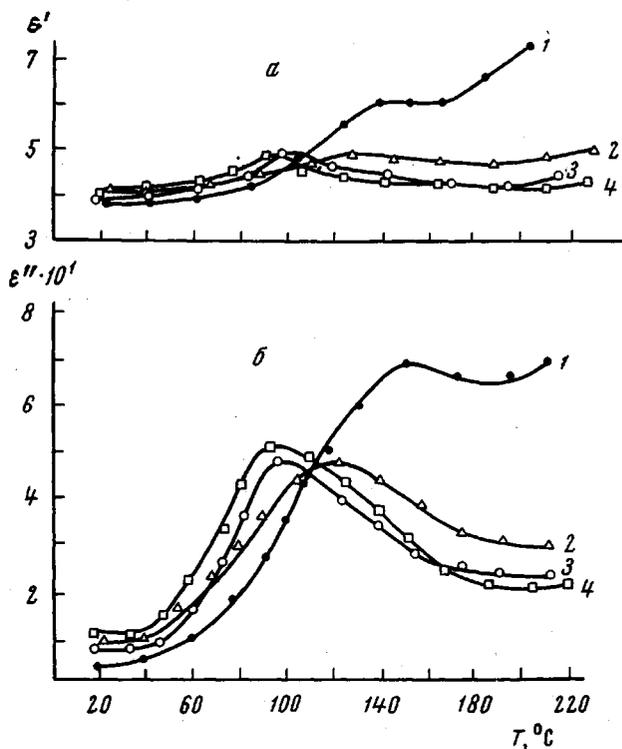


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ' (а) и ϵ'' (б) образцов сополимеров на частоте 200 кгц
Композиции: 1 — 8; 2 — 6; 3 — 5 и 4 — 7

лы с ТГФ, проводимая при 60°, дает пленки, характеризуемые $T_{\text{макс}} = 95^\circ$. Продолжение данной реакции при 150° смещает максимум ϵ'' в сторону высоких температур до 122°. Этот эффект объясняется увеличением числа поперечных химических связей между макромолекулами, в результате чего для приближения времен релаксации кинетических единиц к периоду изменения электрического поля требуется более высокая температура.

При сохранении тех же условий сополимеризации, но замене части ТГФ на ФГЭ, наблюдается сдвиг максимума потерь в сторону более низких температур ($T_{\text{макс}} = 90^\circ$).

Как было указано ранее [5], при сополимеризации ТГФ с эпоксидными смолами образуются продукты трехмерной структуры, состоящей, по-видимому, в основном из элементарных звеньев, получающихся при раскры-

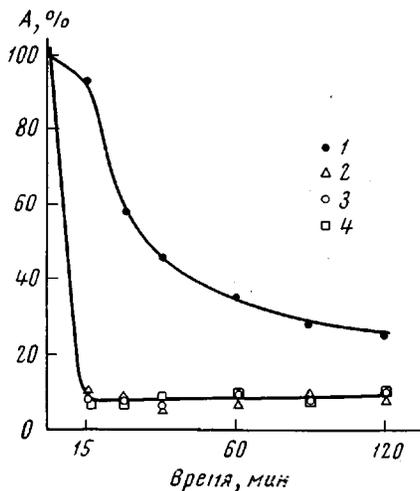


Рис. 2. Изменение содержания изоцианатных (1) и оксирановых (2) групп (A) в процессе отверждения (60°—15 мин., далее при 150°) различных композиций:

1, 4—4; 2—1; 3—3

(100% по оси ординат соответствует исходному содержанию изоцианатных или оксирановых групп).

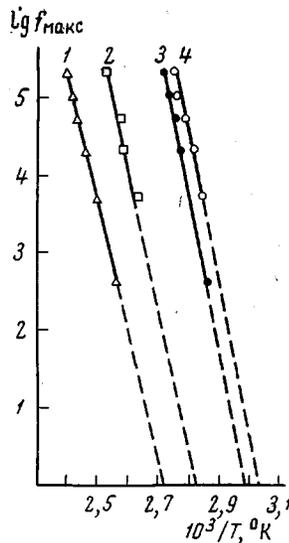


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\text{макс}} = \Phi(1/T_{\text{макс}})$ для композиций: 1—8; 2—6. 3—5 и 4—7

тии тетрагидрофуранового кольца. Известно [10], что активность ТГФ в реакциях совместной полимеризации ниже активности ФГЭ. Поэтому введение последнего в систему, состоящую из ТГФ и эпоксидной смолы,

Таблица 1

Состав композиций и условия сополимеризации эпоксидной смолы с растворителями

Композиция, №	Состав композиции	Содержание компонентов, вес. %	Условия сополимеризации		Композиция, №	Состав композиции	Содержание компонентов, вес. %	Условия сополимеризации	
			температура, °C	продолжительность, мин.				температура, °C	продолжительность, мин.
1	Э-40 ТГФ	50	60	15	5	Э-33 ТГФ	50	60	15
		50							
2	Э-40 ТГФ	50	60	15	6	Э-33 ТГФ	50	60	15
		50							
3	Э-40 ТГФ ФГЭ	50	60	15	7	Э-33 ТГФ ФГЭ	50	60	15
		35							
4	Э-40 ТГФ ФГЭ	15	150	15	8	Э-33 ТГФ ФГЭ	15	150	15
		47,2							
	2,4-толуилен- диизоцианат	33,0	60	15			45,5	60	15
		14,2							
		5,6					31,8		
							13,6	150	15
							9,1		

приводит к еще большему уменьшению вероятности вхождения в цепь молекул эпоксидной смолы и снижению густоты пространственной сетки.

Введение 2,4-толуилендиизоцианата вызывает значительное увеличение числа поперечных химических связей за счет взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными, входящими в состав макромолекул исходной эпоксидной смолы или образующимися в процессе катионной полимеризации при обрыве цепи. Об этом свидетельствует расход NCO-групп в процессе пленкообразования, определенный методом ИК-спектроскопии по характеристической полосе 2270 см^{-1} (рис. 2). Аналогичным образом изменяется и число OH-групп.

В свою очередь, изменения полосы 912 см^{-1} , характеризующей содержание оксирановых групп, во всех рассматриваемых системах практически одинаковы (рис. 2). Это подтверждает участие в процессе полимеризации наряду с эпоксидной смолой молекул ТГФ и ФГЭ. Введение в систему 2,4-толуилендиизоцианата приводит и к заметному сдвигу максимума фактора потерь ϵ'' ($T_{\text{макс}} = 144^\circ$).

Интересно отметить, что на кривых температурной зависимости ϵ' и ϵ'' данного сополимера выше 100° наблюдается увеличение поляризации и потерь (рис. 1). Исследование термостарения изучаемых сополимеров показало ухудшение диэлектрических и прочих характеристик пленок последней системы в результате выдержки при 100° даже в течение нескольких часов.

Зависимости, подобные кривым, приведенным на рис. 1, были получены нами на частотах 0, 4; 5; 20; 50 и 100 кгц .

В данном температурно-частотном интервале все исследуемые системы характеризуются только одним максимумом потерь. Температурная зависимость времени релаксации $\lg f_{\text{макс}} = \varphi(1/T_{\text{макс}})$ носит прямолинейный характер (рис. 3). Величины кажущейся энергии активации, определенные по

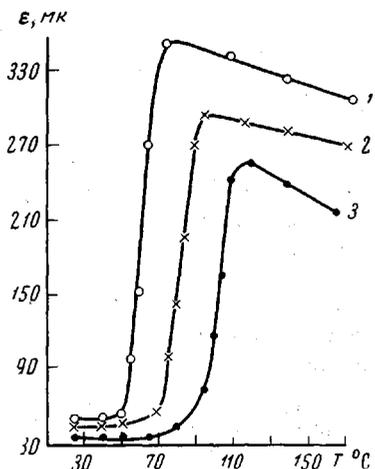


Рис. 4. Термомеханические кривые пленок сополимеров. Композиции: 1 — 3; 2 — 1; 3 — 4

Таблица 2

Свойства исследованных пленок сополимеров

Композиция, №	$T_c, ^\circ\text{C}$	Разрывная прочность, кг/см^2	Относительное разрывное удлинение, %	Паропроницаемость $10^8 \cdot P, \text{ г/см} \cdot \text{час} \cdot \text{мм} \cdot \text{рт. ст. } 20^\circ\text{C}$	Электропроводность $\cdot 10^{13}, \text{ сименс} \cdot \text{см}^{-1}$	Диэлектрические потери $\cdot 10^2 \text{ при } f=10^8 \text{ гц}$
1	65	310	42,0	5,14	1,0	3,6
2	—	342	3,5	2,7	0,0015	2,7
3	54	100	32,0	5,5	0,029	3,0
4	95	509	4,0	1,54	0,00009	1,6
5	63	157	148	9,14	0,48	2,5
6	80,5	440	3,5	4,65	0,03	2,0
7	58	224	42,0	7,15	0,18	2,9
8	93	468	4,2	3,57	0,00026	1,4

наклону этих кривых, показывают, что данные потери относятся к дипольно-сегментальным. Экстраполируя кривые зависимости $\lg f_{\text{макс}} = \varphi(1/T_{\text{макс}})$ до значения $f = 1 \text{ гц}$, были определены температуры стеклования T_c сополимеров [11].

Установлено, что для пространственного полимера, как и для линейных полимеров [12], температуры стеклования изменяются симбатно тем-

пературам максимумов ϵ'' д.с. Значения температур стеклования T_g , приведенные в табл. 2, определены по данным изучения диэлектрической и механической релаксации. При выбранных параметрах деформации для сополимеров, одинаковых по составу и условиям формирования, эти значения довольно близки.

Величины условного высокоэластического модуля, оцениваемые по значениям высокоэластической деформации при нагрузке $0,8 \text{ кг/см}^2$ (рис. 4) подтверждают, что введение ФГЭ приводит к снижению густоты пространственной сетки, в результате чего эластичность системы возрастает, в то время как добавление 2,4-толуилендиизоцианата вызывает противоположный эффект.

Наряду с этим, изменения в трехмерной структуре полимера приводят к изменению диффузионных свойств пленок и их электропроводности (табл. 2).

Как видно из таблицы, электропроводность пленок изменяется симбатно тангенсу угла потерь.

Выводы

1. Исследованы свойства покрытий, полученных катионной сополимеризацией эпоксидной смолы с «активным» растворителем (тетрагидрофуран, фенилглицидиловый эфир), иницируемой эфиратом трехфтористого бора.
2. Изменение состава сополимера приводит к коррелирующимся изменениям диэлектрических, деформационных и диффузионных свойств пленок.

Научно-исследовательский и
проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
11 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лидаржик, С. Стары, И. Млезива, Высокомолек. соед., 5, 1730, 1963.
2. М. Лидаржик, Пласт. массы, 1963, № 5, 11.
3. M. Lidarjik, S. Stary, Plaste und Kautschuk, 11, 586, 1964.
4. Б. А. Розенберг, С. С. Медведев, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
5. А. И. Непомнящий, Г. В. Белоусова, Ф. М. Смахов, А. А. Благодирова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 4, 10.
6. Ф. М. Смахов, А. И. Непомнящий, Э. И. Авербах, И. В. Суриков, Заводск. лаб., 32, 1159, 1966.
7. Л. В. Ницберг, С. М. Фиргер, Л. А. Бобина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 6, 41.
8. Ю. Л. Ривлина, Ю. М. Малинский, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 6, 31.
9. А. И. Непомнящий, А. А. Бабушкин, А. А. Благодирова, С. А. Гаврилина, Ж. физ. химии, 37, 2462, 1964.
10. Б. А. Розенберг, Е. В. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
11. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., 8, 650, 1966.
12. Г. П. Михайлов, Makromolek. Chem., 35, 26, 1960.

EFFECT OF COMPOSITION OF COPOLYMER OF EPOXYRESIN WITH «ACTIVE» SOLVENT ON DIELECTRIC DEFORMATION AND DIFFUSION PROPERTIES OF SHIELDING COATS

*F. M. Smekhov, A. I. Nepomnyashchii, T. N. Gurevich,
A. V. Uvarov, S. V. Yakubovitch*

Summary

Coats formed by cationic copolymerization of epoxy resin with «active» solvents (tetrahydrofuran, phenylglycidyl ether) to network structure caused by etherate of boron trifluoride have been studied. Variation of copolymers composition correlates with deformation, dielectric and diffusion properties of the films.