

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 10

УДК 678-13:678.744:678.01.53

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИСМОЛ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЕСА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

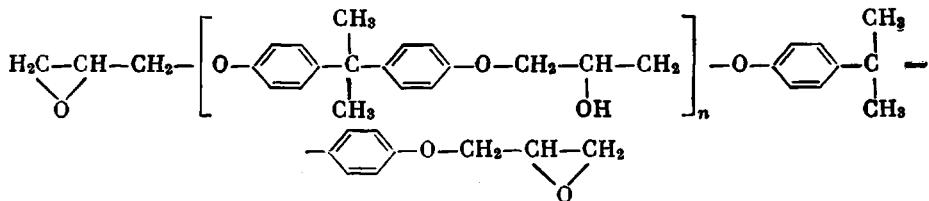
Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая

Отверженные эпоксисистемы на основе диановых смол и ангидридов кислот по своему строению представляют пространственные полимеры с числом поперечных спивок, зависящим от молекулярного веса исходной смолы.

С увеличением молекулярного веса последней снижается концентрация реакционноспособных эпоксидных групп, что должно существенно влиять на пространственное строение эпоксиполимера, а следовательно, и на его свойства.

В настоящей работе было изучено влияние молекулярного веса исходной смолы на релаксацию дипольной поляризации в эпоксиполимерах на примере диановых смол, отверженных ангидридом малеиновой кислоты, а также высокомолекулярной диановой смолы линейной структуры (без отвердителя).

Исследованы полимеры эпоксидных смол, строение которых может быть описано общей формулой



Молекулярный вес M , содержание эпоксидных групп K , значения n в структурной формуле, а также плотность ρ и температура стеклования T_c отверженных систем приведены в таблице. Здесь же даны количество отвердителя на 100 г смолы (a), рассчитанное из стехиометрического соотношения эпоксидных и ангидридных групп, и содержание гидроксильных групп в 1 см³ отверженной смолы ($N_{\text{ОН}}$), которое было определено, исходя из приведенной структурной формулы исходной смолы, принимая, что количество OH-групп в отверженной системе и в исходной смоле равно.

Отвержение смесей смолы и ангидрида (кроме смолы ЭД-ВМ) производили в зазоре между двумя стеклянными пластинаами при 120–140° (70–100 час.) и 200° (24 часа) в присутствии 0,4 вес.% ускорителя триэтаноламина. Во избежание окисления реакцию при 200° вели в вакууме (10 м.м.). Освобожденные от стекол образцы имели толщину 0,3–0,5 м.м.

Высокомолекулярная смола ЭД-ВМ исследована в исходном состоянии, т. е. без специального отверждения. Образцы из нее были приготовлены в виде пленок толщиной около 100 м.м., полученных выпариванием раствора смолы в циклогексаноне на стеклянной подложке. Сушку пленок из растворителя проводили при 150° и давлении 10⁻² м.м. до достижения образцом постоянного веса.

Были изучены температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') при частотах 50–10⁶ Гц в области температур от –150 до 200°. Методика электрических измерений описана ранее [1].

На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ отверженной смолы ЭД-П при частотах 50— 10^6 Гц. Аналогичные зависимости для образцов отверженных эпоксисмолов ЭД-5, ЭД-В5 и Э-49, так же как и эпоксиполимера ЭД-ВМ, качественных отличий от зависимостей для смолы ЭД-П не имеют. Для рассмотренных полимеров характер-

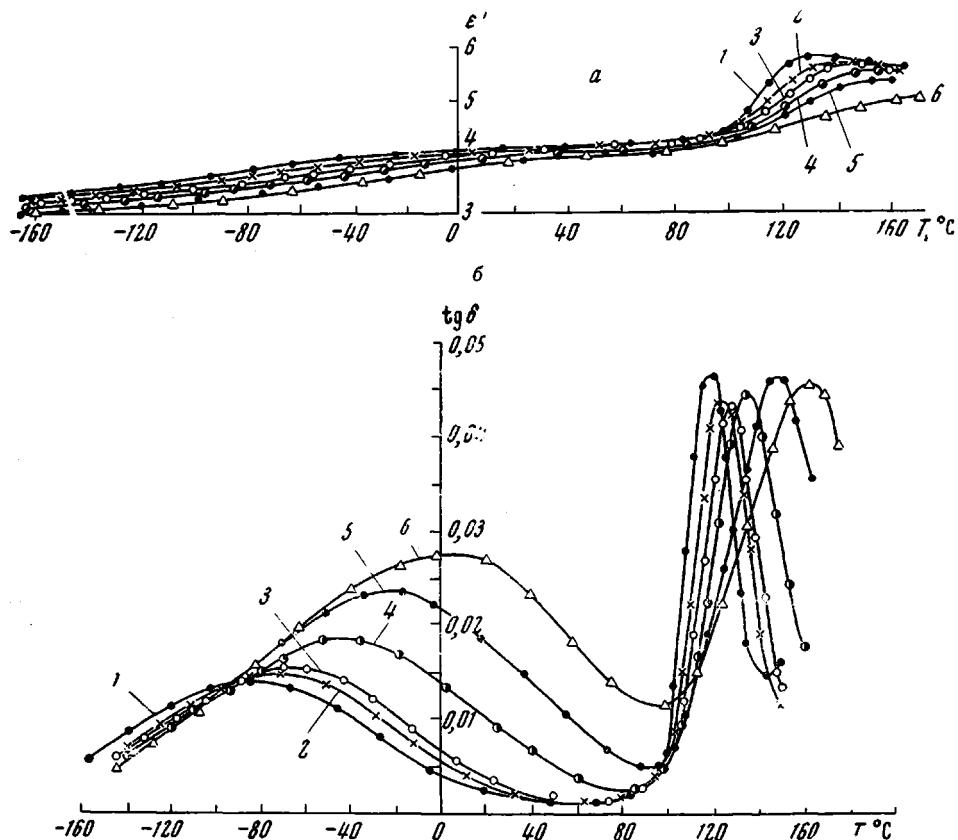


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (а) и $\operatorname{tg} \delta$ (б) эпоксиполимера на основе ЭД-П при частотах:
1 — 50; 2 — 400; 3 — 10^3 ; 4 — 10^4 ; 5 — $1,1 \cdot 10^5$ и 6 — 10^6 Гц

но наличие двух областей $\operatorname{tg} \delta_{\max}$: дипольно-групповой со стороны низких температур и дипольно-сегментальной при $T_c > 100^\circ$. Областям $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ соответствует рост значений ϵ' с температурой.

Некоторые характеристики строения и свойств полимеров на основе диановых эпоксисмолов

Исходные * смолы	<i>M</i>	<i>n</i>	<i>K</i>	<i>a, г</i>	$T_c^{**}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$N_{\text{ОН}}, 1/\text{см}^3$
ЭД-5	400	0,2	21	48	134	1,27	$2,54 \cdot 10^{20}$
ЭД-П	760	1,5	11,2	25	110	1,22	$1,16 \cdot 10^{21}$
ЭД-В5	1600	4,5	5,31	12	101	1,20	$1,8 \cdot 10^{21}$
Э-49	2600	8,5	3,24	7,4	97	1,20	$2,16 \cdot 10^{21}$
ЭД-ВМ	50 000	174	0	—	97	1,20	$2,53 \cdot 10^{21}$

* Исходные системы ЭД-5, ЭД-П, ЭД-В5 получены на Охтинском химическом комбинате, Э-49 и ЭД-ВМ в ГИПИ ЛКИ.

** T_c рассчитана из дизэлектрических данных путем экстраполяции зависимости $\lg f_{\max} = \varphi (1/T)$ к значению $\lg f_{\max} = 0$ (f_{\max} — частота максимума $\operatorname{tg} \delta$ при температуре T).

Величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ и $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon$ — приращение диэлектрической проницаемости в результате дипольно-сегментальной или дипольно-групповой поляризации), так же как и температурно-частотные координаты $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (при $f = \text{const}$), зависят от молекулярного веса исходной смолы в рассматриваемых эпоксисистемах.

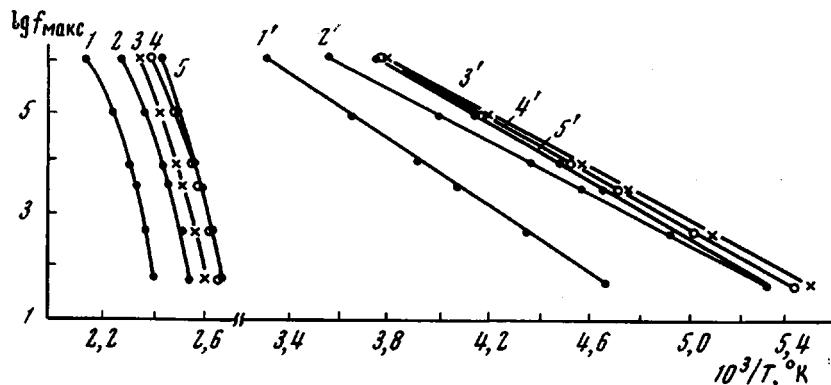


Рис. 2. Зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ дипольно-сегментальных (1—5) и дипольно-групповых (1'—5') процессов эпоксиполимеров на основе:
1, 1' — ЭД-5; 2, 2' — ЭД-II; 3, 3' — ЭД-B5; 4, 4' — Э-49 и 5, 5' — ЭД-BМ

На рис. 2 сопоставлены зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ изученных эпоксиполимеров. С увеличением молекулярного веса исходной смолы области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь смещаются к низким температурам, причем наиболее существенный сдвиг имеет место для «низкомолекулярных» объектов — при переходе от ЭД-5 к ЭД-II. Это смещение соответствует уменьшению наивероятнейших времен релаксации (τ) поляризации обоих видов и снижению T_c эпоксиполимеров.

При увеличении молекулярного веса исходной смолы и в пределе — при переходе к линейной высокомолекулярной смоле ЭД-БМ — уменьшается густота химической сетки, образованной поперечными связями. О количестве возможных спивок можно судить по содержанию реакционноспособных групп в исходной смоле, определяемому эпоксидным числом K (рис. 3). При больших K ($K = 21 - 5$), т. е. при малых M исходной смолы, обнаруживается линейное уменьшение T_{\max} с понижением K для дипольных процессов обоих видов. Зависимость T_{\max} , а следовательно, и времени релаксации дипольно-сегментальной поляризации, от густоты спивки цепей свидетельствует о том, что кинетический сегмент включает узлы химической сетки, которые оказывают тормозящее влияние на его движение.

Дипольно-групповую поляризацию в эпоксиполимерах на основе диановых смол связывают с движением групп или субсегментов, включающих гидроксильные группы и «эфирный» кислород, например $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ [2]. Вклад сложноэфирных групп в дипольно-групповую

поляризацию эпоксиполимеров рассматриваемого строения практически не обнаруживается [1]. Поэтому можно предположить, что субсегменты названного строения, в которых гидроксильная группа в результате реакции с ангидридом кислоты преобразована в сложноэфирную и образует узел химической сетки, в дипольно-групповой поляризации в данных температурно-частотных условиях не существует. Следовательно, уменьшение T_{\max} и τ дипольно-группового процесса релаксации, т. е. увеличение подвижности субсегментов для систем с $K = 21 - 5$ следует рассматривать как результат ослабления заторможенности движения линейных участков цепей, частью которых является данный субсегмент, с уменьшением густоты спивки.

Влияние уменьшения густоты пространственной сетки на подвижность кинетических сегментов и субсегментов в системах с мол. весом исходной смолы не более 2000 (т. е. с $K = 21 - 5$) преобладает над эффектом торможения со стороны ароматических ядер, число которых возрастает с увеличением M [3, 4]. Торможение со стороны ароматических ядер, по-видимому, проявляется при $M > 2000$ ($K = 4 - 5$), когда закономерности связи T_{\max} и K (рис. 3) изменяются, причем T_{\max} дипольно-сегментальных потерять практически перестает зависеть от K , а дипольно-групповых — слегка возрастает.

По зависимостям кривых $\lg f_{\max} = \varphi (1/T)$ была оценена энергия активации (U) дипольной поляризации диановых эпоксиполимеров. Полученные величины мало чувствительны к удлинению молекулы основной

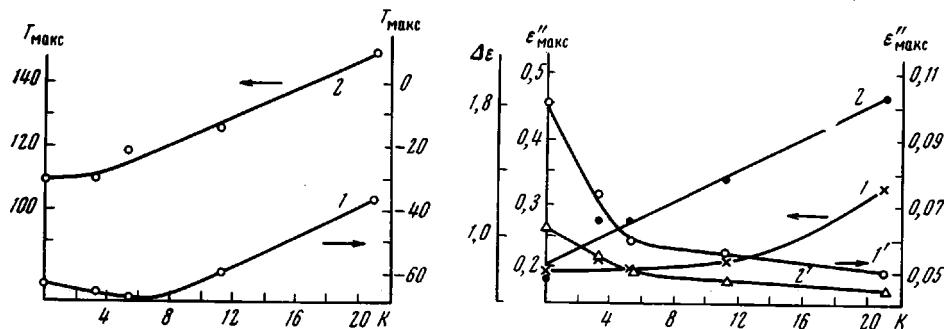


Рис. 3. Температура максимума (T_{\max}) $\text{tg } \delta$ при 1 кг/с дипольно-групповых (1) и дипольно-сегментальных (2) потерь эпоксиполимеров в зависимости от эпоксидного числа K исходной смолы

Рис. 4. Зависимость фактора потерь ϵ''_{\max} при 1 кг/с (1, 1') и диэлектрической дисперсии $\Delta\epsilon$ (2, 2') эпоксиполимеров от эпоксидного числа K исходной смолы; 1, 2 — дипольно-сегментальный; 1', 2' — дипольно-групповой процессы

смолы и к густоте пространственных сшивок. Для дипольно-группового процесса U составляет 11,5—14 ккал/моль; для дипольно-сегментального—100—110 ккал/моль при крайних низких температурах и 60—70 ккал/моль — при крайних высоких температурах эксперимента.

На рис. 4 представлены значения максимальной величины фактора потерь ϵ''_{\max} при 1 кг/с и приращение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ для поляризации дипольно-сегментального и дипольно-группового типов в зависимости от K рассматриваемых систем.

Для дипольно-группового процесса значения ϵ''_{\max} и $\Delta\epsilon$ возрастают с уменьшением K , т. е. с увеличением M исходной смолы и с уменьшением числа химических узлов в системе, а для дипольно-сегментального — падают. Из таблицы следует, что количество гидроксильных групп в 1 см³ эпоксиполимера увеличивается с ростом M . Поэтому увеличение ϵ''_{\max} и $\Delta\epsilon$ дипольно-групповой поляризации можно связать с ростом содержания в единице объема полярных субсегментов, ответственных за происхождение данного процесса. Это подтверждается тем, что вклад в ϵ''_{\max} и $\Delta\epsilon$ со стороны одного субсегмента (т. е. величины $\epsilon''_{\max}/N_{\text{OH}}$) оказывается близким для всех исследованных нами эпоксиполимеров.

С уменьшением K и удлинением молекулы исходной эпоксисмолы величины ϵ''_{\max} и $\Delta\epsilon$ дипольно-сегментальной поляризации падают. Этот вид поляризации связан с движением протяженных, как показано выше, кинетических сегментов, в состав которых входят не только группы OH и простые эфирные связи, но и сложноэфирные группировки, образованные в местах присоединения ангидрида кислоты. Содержание последних уменьшается с ростом M исходной смолы, в эпоксиполимере ЭД-ВМ они отсут-

ствуют полностью. Сопутствующее этому снижение ϵ_{\max} и $\Delta\epsilon$ можно связать с изменением концентрации сложноэфирных групп, причем величины ϵ_{\max} и $\Delta\epsilon$, соответствующие эпоксиполимеру ЭД-ВМ, целиком обусловлены поляризацией групп OH и простых эфирных групп в процессе сегментального движения цепей.

Таким образом, молекулярный вес исходной эпоксисмолы, а следовательно и густота поперечных сшивок, влияют на времена релаксации дипольной поляризации сегментального и группового типов, т. е. определяют релаксационное поведение эпоксиполимеров и в стеклообразном, и в высокоэластическом состоянии. Тормозящее влияние узлов химической сетки преобладает над влиянием ароматических ядер в структуре исходной смолы в системах с мол. весом не более 2000.

Выводы

1. Изучены температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь и поляризации эпоксиполимеров, полученных на основе диановых смол различного молекулярного веса, отверженных ангидридом малеиновой кислоты или без отвердителя.

2. Показано, что тормозящее влияние узлов сетки на движение кинетических сегментов и групп, обуславливающих дипольно-сегментальные и дипольно-групповые потери, проявляется для систем с мол. весом исходной смолы не более 2000.

3. Изменение соотношения количеств полярных групп OH, COC и COO в единице объема при увеличении молекулярного веса исходной смолы уменьшает фактор потерь ϵ_{\max} и диэлектрическую дисперсию $\Delta\epsilon$ дипольно-сегментальных потерь и повышает те же характеристики дипольно-группового процесса.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левитская, Высокомолек. соед., А12, 1554, 1970.
2. F. R. Dammon t, T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.
3. M. Cohen, L. Kohn, D. Macdonald, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2093, 1963.
4. F. L. Ehlers, Polymer, 1, 304, 1960.

STUDY OF MOLECULAR MOTION IN SET EPOXY RESINS OF VARIES MOLECULAR WEIGHTS BY DIELECTRIC TECHNIQUE

E. M. Blyakhman, T. I. Borisova, Ts. M. Levitskaya

Summary

Temperature-frequency dependences of $\text{tg } \delta$ (or loss factor ϵ'') and dielectric permeance ϵ' of epoxy resins based on dian polymers of varies molecular weight have been studied at frequency range 50–10⁶ hz and temperature –150–200°C. The initial polymers with molecular weights from 400 to 2600 have been set by maleic anhydride, the higher molecular weight polymer ($M = 50\,000$), used without setting, is soluble and linear. Molecular weight of the initial epoxy polymer (and density of the chemical network) considerably effects motion processes responsible to dipole-segmental and dipole-group losses. Hindering of the segments and groups by the network is observed to the molecular weight 2000. The effect is more important than influence of aromatic nuclei in the initial resin. By changing ratio of polar OH, COC, COO groups per unit of volume in the initial resin, ϵ'' and dielectric dispersion $\Delta\epsilon$ of dipole- segmental and dipole-group losses can be reduced.