

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХГГ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1970

УДК 678.674:621.317.355

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЭПОКСИДНЫХ СМОЛАХ, ОТВЕРЖДЕННЫХ АНГИДРИДАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

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

Отверженные эпоксиды содержат полярные связи, ориентационная поляризация которых в электрическом поле может быть использована для оценки молекулярной подвижности. Участки цепи, соответствующие ангидридной группировке в ангидридно-отверженных полимерах, имеют сложно-эфирные группы, а сам полимер вносит в структуру эпоксисистемы гидроксили и простые эфирные связи. Различие природы и условий внутреннего вращения этих групп позволяет предположить специфичность параметров релаксации их дипольной поляризации, что в свою очередь, дает возможность исследовать подвижность соответствующих участков структуры.

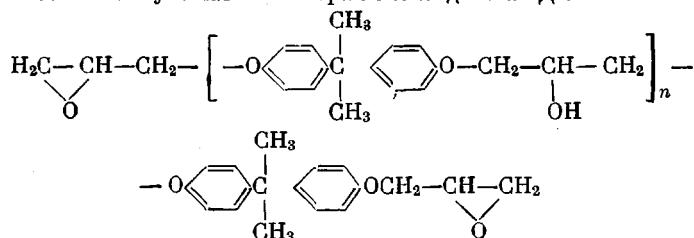
С целью изучения механизма релаксации и ее связи со строением отвердителя в эпоксидных системах в данной работе была исследована релаксация дипольной поляризации группового и сегментального типов на примере низкомолекулярного дианового олигомера, отверженного ангидридами кислот, а также катализически с помощью комплекса амина с трехфтористым бором.

Методика измерений и образцы

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь ($\tg \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') отверженных эпоксисистем были выполнены при частотах $50-10^6$ Гц в области температур от -150 до 200° . Использованы мостовые схемы Р-525 и МЛЕ-1, а также куметр ВМ-271 «Тесла».

Образцы для электрических измерений были изготовлены путем заливки и последующей термообработки смеси олигомера и отвердителя, взятых в стехиометрическом соотношении эпоксидных и ангидридных групп, в зазоре между двумя металлическими или стеклянными пластинами.

В качестве объекта изучения был выбран эпоксид типа ЭД-5:



По фракционному составу он является смесью двух компонентов с $n=0$ и $n=1$ в соотношении 68 : 32 (вес. %). В таблице приведены весовое количество отвердителя на 100 г эпоксидного компонента (A) и температура стеклования T_c отверженной эпоксисистемы.

Отверждение образцов проводили при $120-140^\circ$ в течение 70–100 час. и при 200° — в течение 24 час. Полимер на основе ЭД-5 и комплекса амина с BF_3 (7 вес. %) получен полимеризацией в таком же режиме. Во избежание окисления системы в процессе полимеризации реакцию при 200° вели в условиях вакуума (10^{-3} мм).

Режим полимеризации обеспечивал воспроизводимость электрических измерений в области температур до 200° , что свидетельствует о завершенности отверждения и стабильности трехмерной структуры полимера.

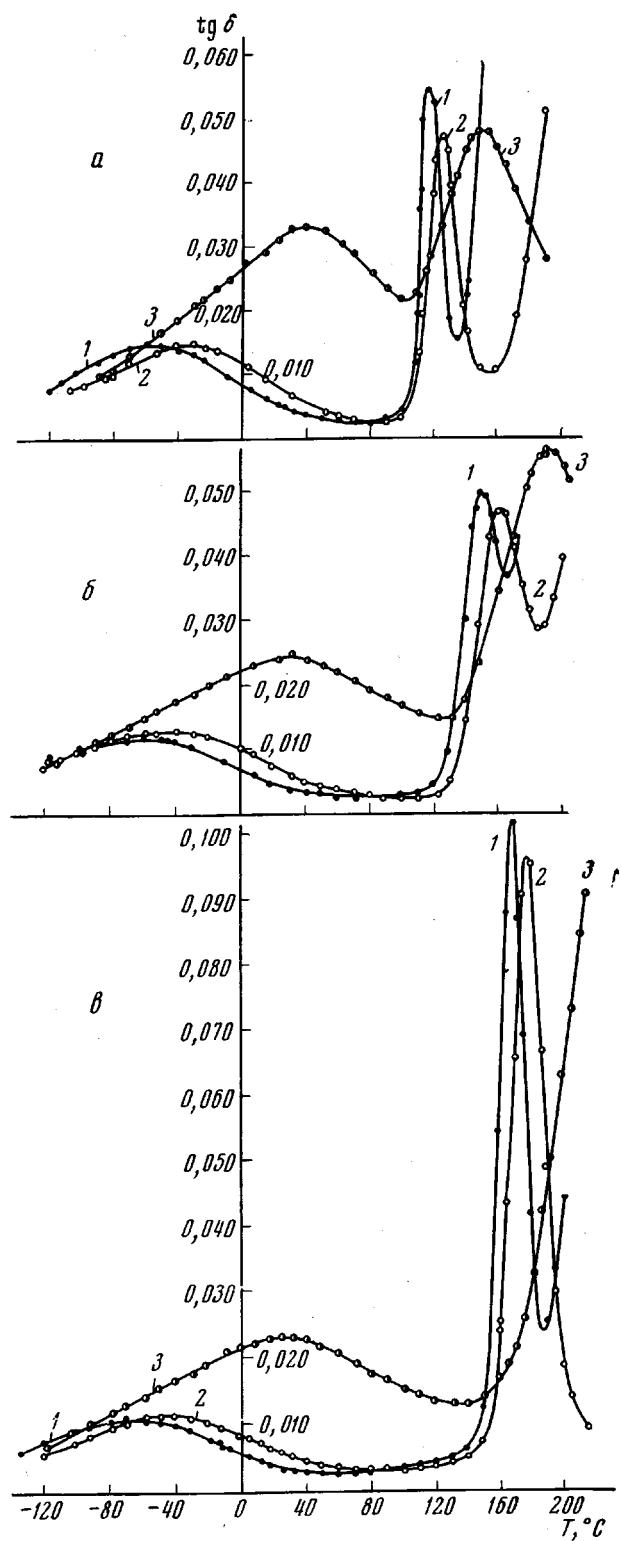


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ эпоксисмоля ЭД-5Я (α), ЭД-5М (β) и ЭД-5Ф (γ): 1 — 50; 2 — 10^3 ; 3 — 10^6 г/у

Использовали образцы толщиной 0,3—0,5 мм, с диаметром электродов 30—40 мм. Электроды наносили распылением серебра в вакууме.

Измерения $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' эпоксисистем при $T < 20^\circ$ проводили в атмосфере воздуха, пропущенного через H_2SO_4 , CaCl_2 и P_2O_5 , а при высоких температурах — в атмосфере азота. Это предупреждало конденсацию влаги при низких температурах на поверхности образца и окисление полимера при повышенных температурах.

Количество ангидрида А на 100 г ЭД-5 и T_c отверждаемых систем

Ангидрид	A, г	Обозначение отверждаемой эпоксисистемы	T_c , °С
Янтарный	49	ЭД-5Я	104
Малеиновый	48	ЭД-5М	137
Фталевый	72	ЭД-5Ф	162

Обнаружены две области $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, которые сдвигаются в сторону высоких температур при повышении частоты: при -55 — -40° и при 120 — 200° . Каждой из этих областей соответствует рост ϵ' , выраженный более отчетливо для высокотемпературного процесса. Релаксация дипольной поляризации при высокой температуре может быть связана с сегментальным дви-

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' исследованных ангидридно-отверждаемых эпоксидов при частотах 50 , 10^3 и 10^6 Гц.

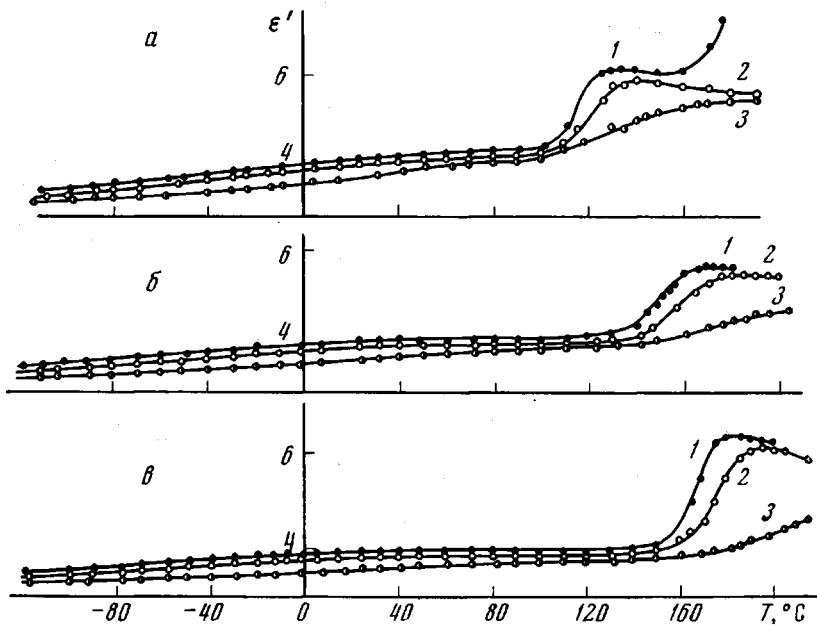


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' эпоксисмол ЭД-5Я (a), ЭД-5М (b) и ЭД-5Ф (c): 1 — 50; 2 — 10^3 ; 3 — 10^6 Гц

жением полимера, так как именно в этой области температур наблюдается резкое сужение линии ΔH^1 ядерного магнитного резонанса* (рис. 3). Дипольный процесс при более низких температурах, так же как и медленное уменьшение ΔH^1 , следует связать с подвижностью отдельных групп при цепи при $T < T_c$.

Изменение химического строения отвердителя в пределах исследованных систем существенно влияет на температуру T_m , при которой $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум дипольно-сегментальных потерь, и в меньшей степени — на T_m дипольно-групповых потерь (при фиксированных частотах). В процессе полимеризации ангидридный отвердитель образует в цепи ли-

* Измерения температурных зависимостей ширины линии ЯМР данных эпоксисистем выполнены В. М. Мастихиным и А. В. Головиным (Институт катализа СО АН СССР).

нейные группировки $O-C(=O)-R-C(=O)-O-$, где $R = -CH_2-CH_2-$, $-CH=$

$=CH-$ или фениленовый радикал с присоединением в ортоположении для систем ЭД-5Я, ЭД-5М и ЭД-5Ф соответственно.

Двойная связь в малеиновом ангидриде и в еще большей степени — бензольное кольцо в системе ЭД-5Ф увеличивают T_m дипольно-сегментальных потерь по сравнению с ЭД-5Я (при 1 кг/у T_m для ЭД-5Я, ЭД-5М и ЭД-5Ф соответствуют 127, 162 и 179°), следовательно, повышают времена релаксации поляризации сегментов и температуру стеклования. Влияние тех же факторов на T_m дипольно-групповых потерь обратное — при переходе от ЭД-5Я к ЭД-5М и ЭД-5Ф область $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ сдвигается к низким температурам, хотя сдвиг не превышает 10°. Наличие или отсутствие ароматической группировки практически не сказывается на параметрах дипольно-групповых потерь рассматриваемых эпоксисистем.

Ранее было показано, что T_m дипольно-групповых потерь, а следовательно, и времена релаксации поляризации соответствующего вида существенно снижаются при уменьшении числа ароматических ядер в структуре самого олигомера [1]. Учитывая это, можно предположить, что дипольно-групповая поляризация связана с движением полярных групп самого эпоксида, т. е. простых эфирных $Co-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ или гидроксильных, карбонильные же группы существенного вклада не вносят.

Для проверки этого предположения была изучена диэлектрическая релаксация системы на основе эпоксида ЭД-5, отверженного катализитически комплексом амина с трехфтористым бором. Для полимера, полученного таким образом, характерно отсутствие карбонильных групп.

Как видно из рис. 4, температурная зависимость $\text{tg } \delta$ этого полимера проявляет область

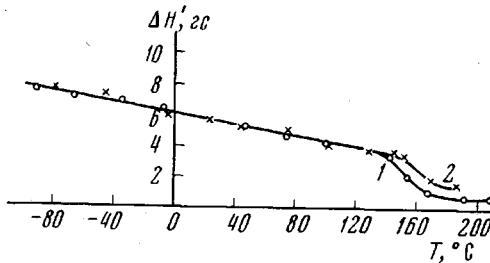


Рис. 3. Ширина линии ЯМР $\Delta H'$ в зависимости от температуры T эпоксиполимеров ЭД-5Я и катализитического, полученного в присутствии BF_3 .

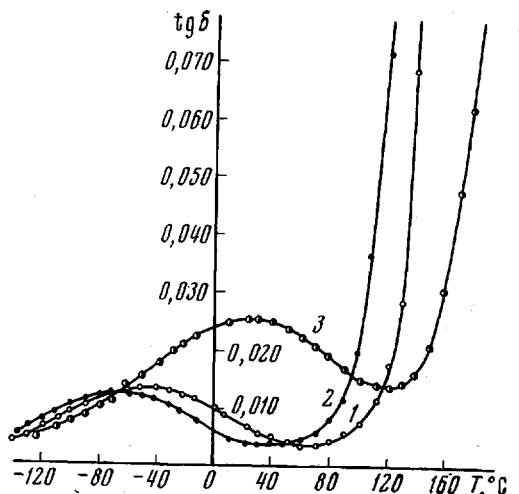


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ эпоксисмолы ЭД-5, полимеризованной в присутствии комплекса амина с BF_3 : 1 — 50; 2 — 10^3 ; 3 — 10^6 г/у.

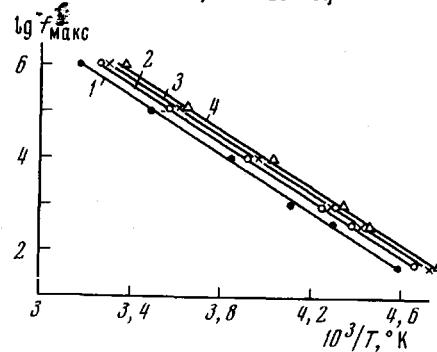


Рис. 5. Зависимость $\lg f_{\text{макс}} = \phi(1/T)$ эпоксисистем ЭД-5Я (1), ЭД-5М (2), ЭД-5Ф (3) и ЭД-5, полимеризованной в присутствии комплекса амина с BF_3 (4).

максимума при $T < T_c$ (о начале сегментального движения и о T_c судим, как и ранее, по температуре резкого сужения линии ΔH^1 ИМР (рис. 3). Область $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-сегментальных потерь, которую, исходя из рис. 3, следовало бы ожидать при $T > 140^\circ$, не наблюдается из-за роста потерь сквозной проводимости при $100-120^\circ$.

Величины $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольно-групповых потерь ангидридо-отверженных систем и данного полимера имеют близкие значения.

Из рис. 5, где представлены зависимости логарифма частоты f_m , при которой $\text{tg } \delta$ проходит через максимум, от температуры, следует, что температурно-частотные координаты $\text{tg } \delta_{\max}$, а следовательно, и времена релаксации дипольно-групповой поляризации всех исследованных нами систем практически одинаковы.

Также равными (14 ккал/моль) оказались значения энергии активации дипольно-групповой поляризации, которые были рассчитаны по данным рис. 5.

Исходя из совпадений величин $\text{tg } \delta_{\max}$ и времен релаксации, можно предположить, что дипольно-групповая поляризация всех исследованных полимеров связана с подвижностью группировок аналогичного строения, причем, как указывалось выше, эти кинетические группы, подвижные при $T < T_c$, сосредоточены в структуре, относящейся к эпоксиду ЭД-5. Такими группами являются участки цепи, включающие гидроксил и простые эфирные связи, например группы $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$. Эта группа,



как возможная кинетическая единица в эпоксиполимерах в стеклообразном состоянии, рассматривалась также при обсуждении результатов динамических механических исследований [2]. Косвенным доказательством этого является близкое совпадение температурно-частотных координат области релаксации дипольно-групповой поляризации OH в поливиниловом спирте и первичного гидроксила в целлюлозе с наблюдаемыми для рассматривающихся эпоксисистем [3].

Выводы

1. Параметры релаксации дипольно-групповой поляризации (время релаксации, энергия активации, $\text{tg } \delta_{\max}$) смолы ЭД-5, отверженной ангидридами янтарной, малеиновой или ортофталевой кислот, практически не зависят от химической структуры отвердителя в данных пределах ее изменения. В то же время введение двойных связей или ароматических ядер существенно повышает времена релаксации дипольно-сегментальной поляризации.

2. Сопоставление результатов изучения температурно-частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ и ϵ' эпоксиполимеров, полученных с отвердителями ангидридного типа и катализитической полимеризацией (катализатор — комплекс амина с BF_3), привело к заключению о том, что полярной группировкой, ответственной за дипольно-групповые потери при $T < T_c$, следует считать участок цепи эпоксида ЭД-5, включающий гидроксил и простые эфирные связи, например $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$.



3. Кинетический сегмент, соответствующий поляризации дипольно-сегментального типа, включает и полярные группы, вносимые ангидридной группировкой, так как структура последней влияет на параметры указанного процесса.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Сибирский научно-исследовательский
институт энергетики

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ц. М. Левицкая, Диэлектрические потери и поляризация эпоксидных смол различной молекулярной структуры. Сб. Сибирского НИИЭ, вып. 16, под ред. Ю. Н. Вершинина, изд-во «Энергия», 1970, стр. 154.
2. F. R. Dammont, T. K. Kwei, J. Polymer Sci., 5, A-2, 761, 1967.
3. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.

DIELECTRIC RELAXATION IN EPOXYDE RESINS SETTING WITH DIFFERENT ANHYDRIDES

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

Summary

Temperature-frequency dependences of tangent of dielectric losses and dielectric permeance in low molecular weight dian resin (ED-5) set with acid anhydrides have been studied at frequencies 50—10⁶ hz and temperatures —150—200° C. Transition from anhydrides of succinic to maleic and phthalic acid considerably increases relaxation time of dipole-segmental and does not effect the one of the dipole-group polarization. The probable kinetic unit responsible for the dipole-group losses is the group containing hydroxyl groups and ether bonds.
