

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ
ДИФЕНОЛОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ,
ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ**

**Юречко Н. А., Евтушенко Г. Т., Липская В. А.,
Шологон И. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А.**

Методом диэлектрической релаксации изучена молекулярная подвижность эпоксиполимеров на основе *o*-, *m*- и *n*-фенилендиглицидиловых эфиров. Исследована зависимость релаксационных, прочностных и деформационных свойств полимеров от химической изомерии фенилендиглицидиловых эфиров. Приведены характеристики химической и физической сесток полимеров, объясняющие выявленные зависимости.

Основные физико-механические свойства полимеров определяются особенностями химического строения исходных компонентов. Естественно, что наряду с другими особенностями немаловажное влияние на физико-механические свойства эпоксиполимеров должно оказывать положение функциональных групп в ароматическом ядре исходных фенилендиглицидиловых эфиров. Однако практически нет работ, посвященных исследованию этой важной зависимости. Поэтому представлялось целесообразным изучить влияние химической изомерии исходных диэпоксидов на релаксационные, прочностные и деформационные свойства эпоксиполимеров.

Объектами исследования служили эпоксиполимеры, полученные на основе *o*-, *m*- и *n*-фенилендиглицидиловых эфиров (пирокатехина, резорцина и гидрохинона). Диглицидиловые эфиры пирокатехина (ДЭП), резорцина (ДЭР), гидрохинона (ДЭГХ), перегнанные в высоком вакууме, с содержанием эпоксидных групп 36,2; 37,7; 37,0% соответственно отверждали очищенным перекристаллизацией из спирта ароматическим амином 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (диаметром X), имеющим т. пл. 103°, в стехиометрическом соотношении функциональных групп в изотермических условиях по режиму: 115° – 4 часа, 140° – 6 час. Указанный режим обеспечивает во всех случаях максимально возможную степень превращения эпоксидных групп, равную 0,97–0,99 (по калориметрии).

Молекулярную подвижность в эпоксиполимерах изучали методом диэлектрической релаксации на частотах 10^3 – 10^6 Гц в области температур -60 – $+180$ °. Методика проведения эксперимента описана в работе [1].

Релаксационные свойства эпоксиполимеров исследовали термомеханическим (нагрузка 12 кГ/см², скорость нагревания 2 град/мин), дилатометрическим [2] методами и по температурной зависимости модуля упругости. Частоту сшивки определяли по равновесному модулю высокозластичности [3]. Свободный объем в полимерах рассчитывали по данным диэлектрической релаксации по уравнению Вильямса – Ландела – Ферри [4]. Плотность упаковки звеньев макромолекулы оценивали по константам Симха – Бойера K_1 и K_2 [5] и времени равновесного набухания в воде τ_∞ , определяемому по методике [6].

Диаграммы растяжения $\sigma=\sigma(\epsilon)$ снимали на разрывной машине 1231 У-10 при двух постоянных скоростях деформации $v_e=0,2$ и $4,7\%/\text{мин}$. Испытания проводили на образцах типа 4 по ГОСТ 11262-68 (гантели). Плотность (удельный вес) образцов полимеров измеряли методом гидростатического взвешивания [7].

На рис. 1 представлена зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры при частоте 10^3 Гц для трех исследованных полимеров

(аналогичный характер кривых был получен и при других частотах). В исследованной области температур и частот на всех кривых наблюдаются две области релаксации — α и β , характерные для большинства поларных полимеров [8].

Рассчитанные по экспериментальным данным параметры релаксационных процессов представлены в табл. 1.

Процесс дипольно-групповой релаксации в исследованном частотном диапазоне (10^3 — 10^6 Гц) проявляется в области температур -40 — $+40^\circ$ и, как считает большинство авторов [9—12], обусловлен локальной подвижностью оксиэфирного звена $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-$. Некоторый сдвиг β -процесса в сторону высоких температур и увеличение энергии

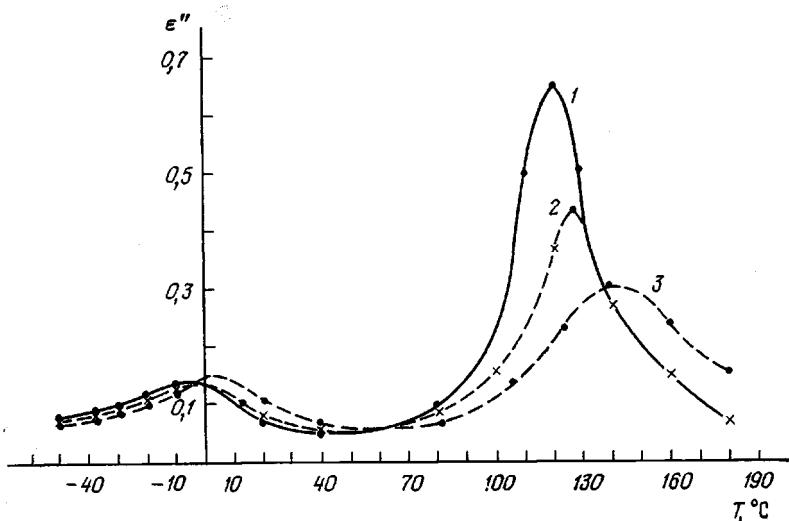


Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры при частоте 10^3 Гц. Здесь и на рис. 2—5: 1 — эпоксиполимер на основе ДЭП, 2 — ДЭР, 3 — ДЭГХ

активации этого процесса по сравнению с данными, приведенными для других систем аминного отверждения [10, 11], по-видимому, объясняется большей концентрацией указанных звеньев в исследуемых полимерах и связанным с этим увеличением межмолекулярного взаимодействия цепей.

В области дипольно-сегментальной релаксации ширина области максимумов закономерно уменьшается, и самая узкая и высокая область максимума у полимера на основе ДЭП, свидетельствующая об узком спектре времен релаксации, очевидно, обусловлена возможностью выравнивания энергии межмолекулярного взаимодействия релаксаторов в дефектной структуре этого полимера, имеющего наибольший свободный объем. В этой области релаксации максимумы фактора потерь сдвигаются к высоким температурам в ряду ДЭП — ДЭР — ДЭГХ, что свидетельствует об уменьшении сегментальной подвижности в том же ряду и приводит к увеличению температуры стеклования: 88, 98, 108° соответственно. Температуру стеклования определяли несколькими методами.

На рис. 2—4 представлены термомеханические и дилатометрические кривые исследуемых полимеров и зависимость модуля упругости от температуры. Между величинами T_c , полученными различными методами, наблюдается достаточно хорошая сходимость. Закономерность увеличения T_c полимеров в ряду ДЭП, ДЭР, ДЭГХ хорошо согласуется с теоретически рассчитанными данными [13].

Следует отметить, что на дилатометрических кривых нагревания полимеров на основе ДЭП и ДЭР в области перехода возникают горизонталь-

Таблица 1
Параметры α - и β -переходов эпоксиполимеров на основе фенилендиглицидиловых эфиров

Исходный эпоксид	Энергия активации β -перехода, ккал/моль	α -переход		
		C_{1g}	C_{2g}	f_g
ДЭП	16,4±0,5	11,8	76	0,037
ДЭР	17,5±0,5	16,6	54	0,026
ДЭГХ	18,0±0,5	15,5	58	0,028

Примечание. C_{1g} и C_{2g} — коэффициенты уравнения Вильямса — Ландела — Ферри; f_g — свободный объем.

Таблица 2

Структурные параметры, прочностные и деформационные свойства эпоксиполимеров на основе изомеров фенилендиглицидиловых эфиров

Исходный эпоксид	T_c , °С	σ_p , $\kappa\Gamma/cm^2$	ε , %	$E \cdot 10^{-4}$, $\kappa\Gamma/cm^2$	$E_{B3} \cdot 10^{-2}$, $\kappa\Gamma/cm^2$
ДЭП	90	870	1,7	1,3	1,9
ДЭР	94	1086	3,5	4,7	4,4
ДЭГХ	110	905	2,8	1,9	6,0

Таблица 3

Некоторые физические характеристики эпоксиполимеров на основе изомеров фенилендиглицидиловых эфиров

Исходный эпоксид	K_1	K_2	ρ , g/cm^3	Время, сутки
ДЭП	0,126	0,182	1,3292	114
ДЭР	0,095	0,162	1,3469	119
ДЭГХ	0,101	0,192	1,3327	81

ные участки (рис. 3), которые, очевидно, по своей природе аналогичны спадам, наблюдаемым другими исследователями [2], показавшими, что их наличие и величина определяются подвижностью звеньев полимерной сетки.

Особого обсуждения заслуживает зависимость $\lg E(T)$ (рис. 4). На первый взгляд, здесь наблюдается «аномальное» расположение кривых при $T < T_c$. Так, полимер на основе ДЭГХ, характеризующийся более высокой T_c , имеет модуль упругости ниже, чем полимер на основе ДЭР. Кроме того, модуль высокоэластичности полимера на основе ДЭП существенно ниже, чем полимеров на основе ДЭР и ДЭГХ, хотя исходя из идентичности их структуры, эти величины должны быть равными или близкими по значению. Для выяснения причины указанных явлений были изучены некоторые характеристики строения и свойств эпоксиполимеров. Результаты исследований приведены в табл. 2 и 3.

Из данных табл. 2 видно, что экспериментально найденная частота сшивки полимеров на основе ДЭП почти в 3 раза меньше, чем для полимера на основе ДЭГХ. Такое кажущееся уменьшение частоты сшивки и низкий модуль высокоэластичности обусловлены, очевидно, наличием в сетке этого полимера неэффективных цепей, каковыми являются низко-

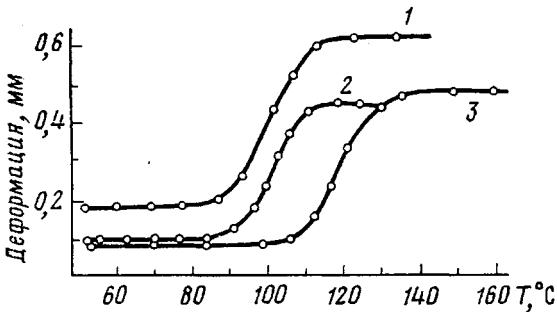


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые

Рис. 3. Дилатометрические кривые

Рис. 4. Зависимость модуля упругости от температуры

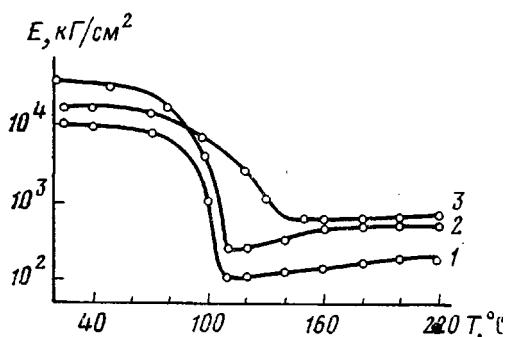


Рис. 4

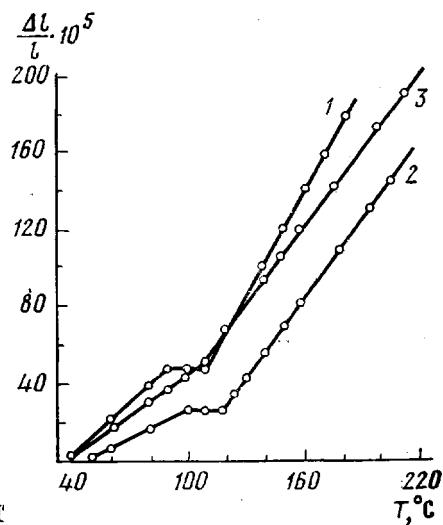
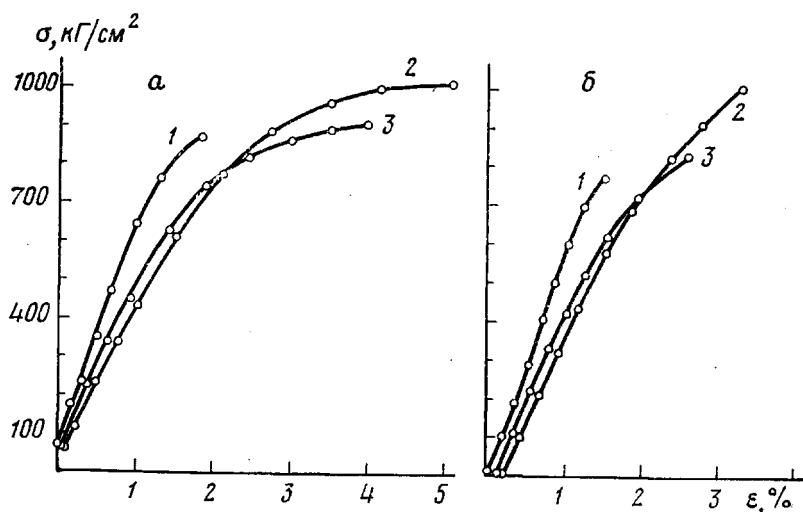


Рис. 3

Рис. 5. Диаграммы растяжения при скоростях деформации 0,2 (а)
4,7 %/мин (б)

молекулярные продукты циклизации. Возникновение продуктов с циклическим строением в процессе отверждения орто-изомеров диэпоксидов аминами установлено еще в работе [14].

Данные табл. 2 показывают, что в такой же ряд, как по модулю упругости (орт-, пара-, мета-), располагаются полимеры и по увеличению не-

которых других свойств, в частности предельной прочности при растяжении σ_p , и относительного удлинения ϵ . Следует отметить, что указанная закономерность возрастания σ_p и ϵ сохраняется как при хрупком разрушении образцов, так и при вынужденноэластическом, о чем свидетельствуют диаграммы растяжения полимеров, снятые при различных скоростях деформации (рис. 5).

Из сопоставления данных табл. 1—3 видно, что между величинами E , σ_p и ϵ , с одной стороны, и величиной свободного объема fg — с другой, наблюдается достаточно четкая корреляция. Это дает возможность предположить, что причина «инверсии» ряда полимеров в стеклообразном состоянии состоит в наибольшей плотности упаковки звеньев макромолекул в случае полимера на основе ДЭР. Такое предположение также подтверждается физическими параметрами, косвенно характеризующими величину свободного объема в полимерах: константами Симха — Бойера K_1 и K_2 , плотностью ρ и временем равновесного набухания в воде τ_∞ (табл. 3).

Таким образом, полученные данные показывают, что релаксационные характеристики эпоксиполимеров на основе фенилендиглицидиловых эфиров, проявляющиеся в высокоэластическом состоянии, определяются параметрами химической сетки и возрастают в ряду *ортого*-, *мета*-, *пара*-изомеров, а прочностные и деформационные характеристики в стеклообразном состоянии обусловливаются в основном плотностью упаковки звеньев макромолекул и возрастают в ряду: *ортого*-, *пара*-, *мета*-.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс
Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XII 1977

Литература

1. Л. Г. Несоленая, Н. А. Юречко, И. М. Шологон, Г. А. Волосков, Электрическая релаксация и электретный эффект в твердых диэлектриках, Материалы IV научно-технической конференции, Москва, 1975.
2. Е. М. Бляхман, С. В. Петряев, В. Д. Корсаков, Э. М. Геирц, П. Е. Гофман, Д. А. Пилипенок, Высокомолек. соед., *B10*, 730, 1968.
3. В. А. Липская, Н. А. Юречко, Г. А. Волосков, В. П. Сорокин, В сб. Эпоксидные смолы и материалы на их основе, вып. II, Москва, 1975, стр. 3.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 245.
5. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., *37*, 1003, 1962.
6. С. В. Юрьев, В. В. Лущик, Физико-химическая механика материалов, *1*, 54, 1974.
7. А. Я. Берлин, Техника лабораторной работы в органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 280.
8. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970, стр. 211.
9. F. Dammont, J. Polymer Sci., *5*, A-2, 761, 1967.
10. П. Г. Бабаевский, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., *A17*, 906, 1975.
11. H. Batzer, F. Löhse, R. Schmidt, Angew. Makromolek. Chem., *402*, 349, 1973.
12. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. Д. Ушаков, Л. Я. Светов, В. А. Гречишкян, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
13. Н. А. Юречко, В. А. Липская, И. М. Шологон, В. П. Сорокин, Л. М. Богданова, Г. С. Заспинок, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., *A19*, 375, 1977.
14. N. Hata, J. Kumanotani, J. Appl. Polymer Sci., *15*, 2371, 1971.

THE EFFECT OF THE CHEMICAL ISOMERISM OF DIPHENOL GLYCIDOL ETHERS ON MOLECULAR MOBILITY, STRENGTH AND DEFORMATION OF EPOXY POLYMERS

*Yurechko N. A., Evtushenko G. T., Lipskaya V. A., Shologon I. M.,
Irzhak V. I., Rozenberg B. A.*

Summary

The molecular mobility of epoxy polymers based on *o*-, *m*- and *p*-phenylenediglycidol esters has been studied using the method of dielectrical relaxation. The dependence of the relaxation, strength and deformation properties of polymers on the chemical isomerism of phenylenediglycidol ethers has been investigated. The characteristics of physical and chemical polymeric networks that explain the regularities obtained are given.