

УДК 541.64:537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЭПОКСИДНОТИТАНПОЛИЭФИРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Суворова А. И., Суворов А. Л., Дульцева Л. Д.,  
Ежова Н. Ю., Прокоп'ева Т. Л., Кочнева М. А.*

Диэлектрическим методом изучены эпоксиднотитанполиэфирные полимеры, отличающиеся составом и степенью конденсации олигоэфирного фрагмента титанодержащего отвердителя — олигоэтиленгликольфталаттитана. Для оценки подвижности структурных элементов сетки определены активационные и кинетические параметры дипольно-сегментальной релаксационной поляризации. Показано, что более густые сетки, обладающие меньшей подвижностью структурных единиц, образуются при использовании отвердителя с большей степенью конденсации олигоэфирного фрагмента. Установленные закономерности объяснены участием в образовании сетки наряду с ОН-группами Ti—O—С-связей, а также сложноэфирных связей, число которых растет с увеличением степени конденсации олигоэфирного фрагмента отвердителя. Определена величина кинетического сегмента, которая составляет  $\sim 3000$  *у.ед.* и свидетельствует о значительной жесткости полученных сеток.

Применение новых отвердителей для эпоксидных смол — олигоэфиританатов, имеющих ряд преимуществ перед низкомолекулярными отвердителями ангидридного и аминного типа [1, 2] — делает необходимым всестороннее изучение протекающих при отверждении процессов. Сложность такого рода систем обусловлена наличием в олигоэфиританатах нескольких реакционных центров, обеспечивающих протекание реакции отверждения в нескольких направлениях [3].

Предположение о пластифицирующей роли олигоэфирного фрагмента молекулы отвердителя в сшитом полимере [3], естественно, ставит вопрос о влиянии степени поликонденсации олигоэфира на степень сетчатости и свойства отверженных полимеров.

Для выяснения характера влияния степени поликонденсации олигоэфиританата на свойства сшитых эпоксиднотитанполиэфирных полимеров использован диэлектрический метод исследования, успешно применявшийся для изучения отверждения эпоксидных смол низкомолекулярными ангидридами и аминами [4–6].

Объектами настоящего исследования служили эпоксиднотитанполиэфирные полимеры на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и олигоэтиленгликольфталаттитанатов (ЭГФТ). Эпоксидную смолу очищали и высушивали в вакууме; эпоксидное число 15,4. ЭГФТ получали по методике [7]. Полимеры отличались степенью поликонденсации олигоэфирного фрагмента *n* (*n*=1,5; 2,5; 4,0). Характеристика отвердителей приведена в таблице.

Эпоксиднотитанполиэфирные композиции содержали 3, 8, 12, 20 и 32 моля смолы на 1 моль отвердителя. Отверждение композиций вели в специальных металлических формах при повышении температуры от 150 до 200° в ступенчатом режиме в течение 15 час. Выбранный режим обеспечивал полноту отверждения [2]. Конструкция форм исключала контакт композиции с воздухом и тем самым предотвращала окисление при отверждении.

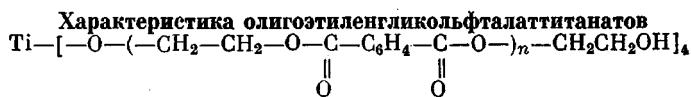
Измерения тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  вели на мосте ТР-9701 в диапазоне частот 0,5–200  $\text{кГц}$  в области температур  $-100$ – $+200$ °. Образцы для измерения диэлектрических параметров име-

ли вид дисков диаметром 30 и толщиной 2 мм. С целью предупреждения конденсации влаги на поверхности ячейки и образца при низких температурах в измерительную камеру помещали свежепрокаленный силикагель. Перед каждым опытом камеру откачивали до  $10^{-2}$  тор.

Степень сетчатости полимеров характеризовали величиной отрезка цепи между узлами сетки  $M_c$ , который рассчитывали на основании экспериментально определенного равновесного модуля высокомодульной эластичности [10]. Измерения вели на разрывной машине МРС-500 при 100° (выше температуры стеклования всех исследованных систем). Образцы имели форму двухсторонних лопаток толщиной 2–3 мм при длине рабочей части 25 мм. Растяжение образцов в соответствии с работой [10] вели до относительной деформации 5–7%. Для увеличения точности отсчета последней использовали катетометр КМ-8.

Ранее было показано, что эпоксиднотитанполиэфирные полимеры имеют различную степень сетчатости в зависимости от состава исходных композиций [3]. Для изученных в настоящей работе полимеров зависимость степени сетчатости  $1/M_c$  от состава приведена на рис. 1. Во всех случаях образование наиболее густых сеток наблюдается для полимеров, в которых на 1 моль олигоэфиртитаната приходится 8–12 молей смолы, что обусловлено участием в реакции не только концевых OH-групп, но и связей Ti–O–C [3]. В то же время для исследованных систем с ростом степени конденсации олигоэфирного фрагмента положение максимума на кривой зависимости  $1/M_c$  – состав сдвигается в сторону уменьшения содержания олигоэфиртитаната в композиции, а высота максимума возрастает, что свидетельствует об увеличении густоты пространственной сетки.

Такой результат противоречит обычно наблюдаемому уменьшению степени сетчатости с ростом молекулярной массы отверждаемой смолы или отвердителя [11, 12]. Образование более густых сеток при использовании олигоэфиртитаната с большей степенью конденсации может свидетельствовать об участии в образовании эпоксиднотитанполиэфирных полимеров сложноэфирных связей отвердителя, число которых растет с увеличением степени конденсации от 1,5 до 4,0. Возможность взаимодействия сложноэфирных групп с эпоксидными смолами была показана в работе [13] на примере систем полиарилат – эпоксидная смола.



n	Содержание Ti [8], %		Число омыления [9], мг КОН/г		MM *
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1,5	3,37	3,30	450	467	1400
2,5	2,32	2,17	503	507	2200
4,0	1,58	1,40	526	534	3400

\* Вычислена на основании экспериментально определенных молекулярных масс исходных олигоэфиров.

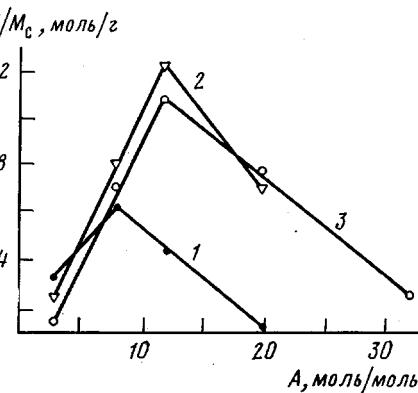


Рис. 1. Зависимость  $1/M_c$  от состава композиций в системах ЭД-16+ЭГФТ со степенью конденсации  $n=1,5$  (1), 2,5 (2), 4,0 (3). Здесь и на рис. 3 A – отношение смола : отвердитель, моль/моль

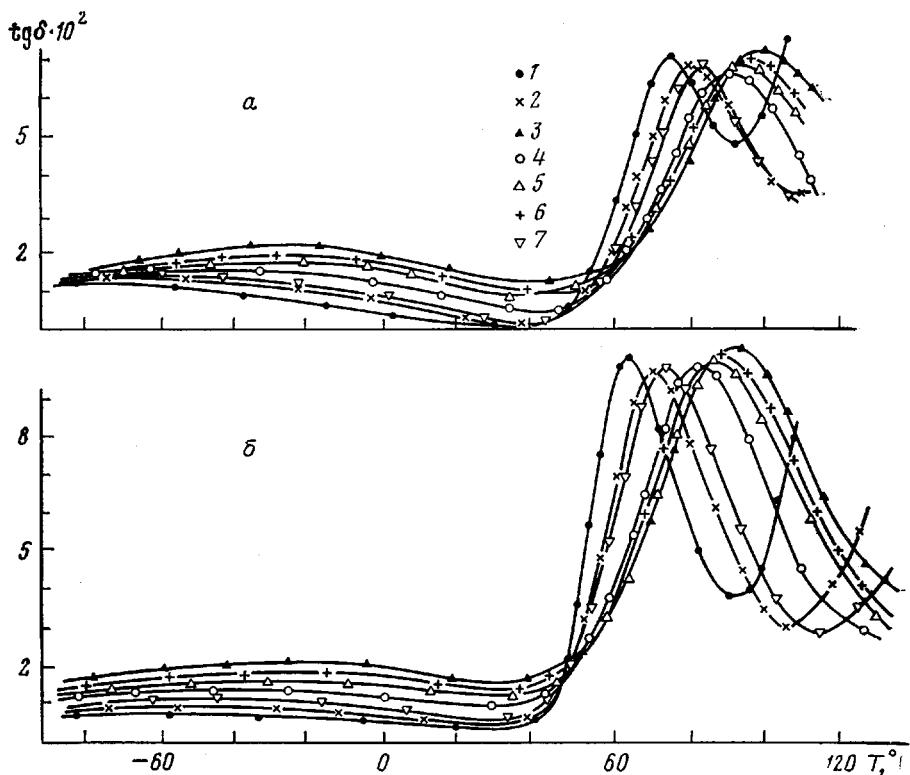


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость  $\text{tg } \delta$  в системах ЭД-16+ЭГФТ (3 : 1) со степенью конденсации  $n=2,5$  (а) и  $4,0$  (б): 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 50, 5 – 100, 6 – 150, 7 – 200 кг/кг

Для всех систем были получены температурно-частотные зависимости диэлектрических параметров. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость  $\text{tg } \delta$  для двух изученных систем, которая имеет вид, характерный для отверженных эпоксидных полимеров [4–6], и связана с наличием в изученных системах релаксационных потерь дипольно-группового (область  $\beta$ -релаксации) и сегментального (область  $\alpha$ -релаксации) типов. Значения  $T_{\max}$  в обеих системах близки. При использовании ЭГФТ с  $n=4,0$  наблюдается лишь небольшое увеличение значения  $\text{tg } \delta$ . Последнее связано с ростом числа полярных групп в полимере в случае более высокомолекулярного отвердителя.

По температурно-частотным зависимостям  $\text{tg } \delta$  всех систем были рассчитаны активационные и кинетические параметры  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов. Теплота активации последнего составляет для всех полученных полимеров  $\sim 14$  ккал/моль, что характерно для различных эпоксидных полимеров [11, 12]. Характер изменения параметров  $\beta$ -релаксационного процесса аналогичен обнаруженному ранее [3].

Для оценки подвижности структурных элементов сеток представляет интерес сравнение активационных и кинетических параметров дипольно-сегментальной релаксационной поляризации для систем, отличающихся составом композиций и длиной олигоэфирного фрагмента молекулы отвердителя. Указанные параметры определяли на основании работы [14], полагая, что процесс установления дипольно-сегментальной поляризации может быть рассмотрен как активационный, достижение равновесия в котором требует преодоления энергетического барьера. На рис. 3, а приведены зависимости свободной энергии активации, теплоты и энтропии  $\alpha$ -процесса всех систем от состава, рассчитанные при условии  $T_c+50^\circ$ . Во всех слу-

$\Delta H^*, \Delta G^*$ , ккал/моль;  $T\Delta S^*$ , кал/моль

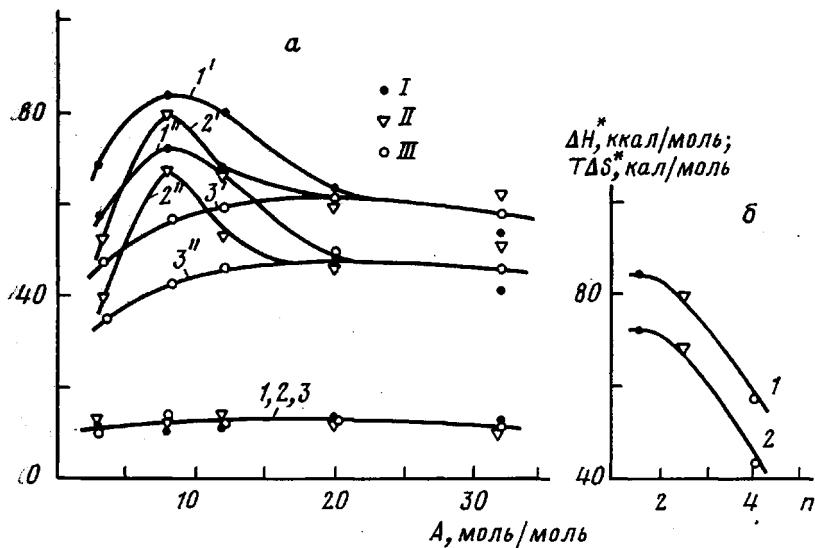


Рис. 3. а – концентрационная зависимость активационных параметров:  $\Delta G^*$  (1–3),  $\Delta H^*$  (1'–3'),  $T\Delta S^*$  (1''–3'')  $\alpha$ -процесса для всех исследованных систем ( $n=1.5$  (I); 2,5 (II); 4,0 (III)); б – зависимость  $\Delta H^*$  (1) и  $T\Delta S^*$  (2) от степени конденсации олигоэфиританата для полимера, полученного при  $A=8:1$

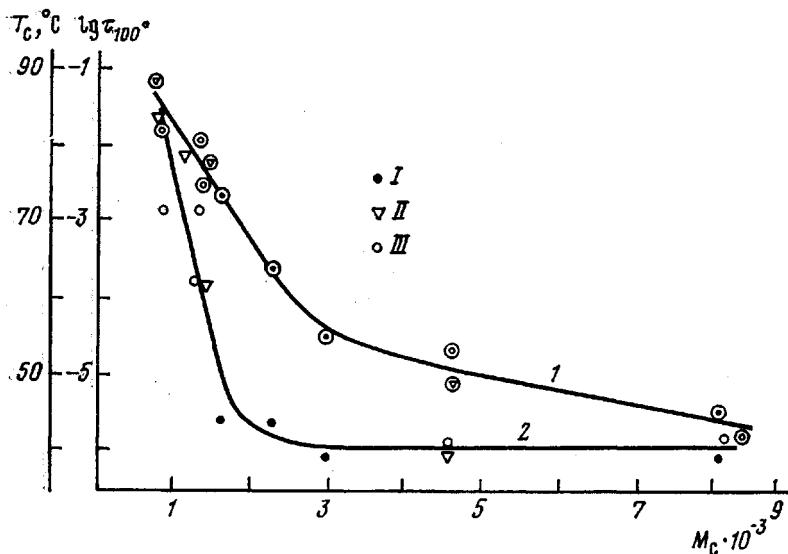


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  (1) и времени релаксации (2) от молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки;  $n=1.5$  (I); 2,5 (II); 4,0 (III). (Точки, относящиеся к кривой 1, обведены кружком)

чаях наблюдали экстремальные значения  $\Delta H^*$  и  $T\Delta S^*$  в области составов, отвечающих наиболее густым сеткам. Величины найденных значений теплоты и энтропии активации соответствуют по порядку обнаруженным в работе [5] для эпоксидных смол, отверженных ангидридами низкомолекулярных кислот.

С ростом длины олигоэфирного блока в системах, содержащих 3–20 моль смолы на один моль олигоэфирного отвердителя, происходит понижение  $\Delta H^*$  и  $T\Delta S^*$ , что наглядно видно из рис. 3, б. При дальнейшем увеличении содержания смолы активационные параметры  $\Delta H^*$  и  $T\Delta S^*$  систем перестают зависеть от степени поликонденсации и от состава композиции. Это

может быть связано с вкладом полимеризационных процессов, происходящих в композиции при избытке эпоксидной смолы в присутствии олигоэфиританата.

Свободная энергия активации (рис. 3, а, кривые 1–3) во всех системах практически не меняется с ростом степени поликонденсации олигоэфиританата и с изменением его содержания в системе. Это связано с компенсацией вкладов энталпийной и энтропийной составляющих в величину  $\Delta G^*$ ,

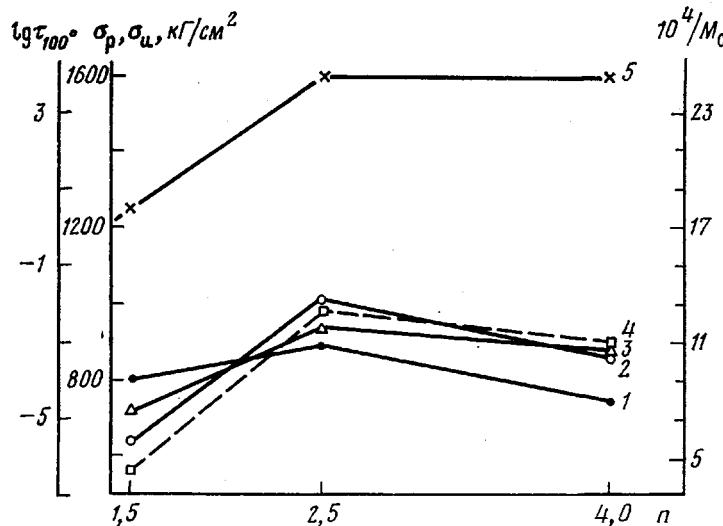


Рис. 5. Зависимость  $lg \tau$  (2, 3),  $\sigma_p$  (1),  $\sigma_m$  (5),  $1/M_c$  (4) от степени конденсации олигоэфиританата для полимеров, полученных при  $A=8:1$  (3, 5) и  $12:1$  (1, 2, 4)

поскольку наблюдается симбатное изменение  $\Delta H^*$  и  $T\Delta S^*$  (рис. 3, б). Постоянство величины  $\Delta G^*$  в широкой области составов систем позволяет сделать вывод о том, что в соответственном состоянии в области  $\alpha$ -релаксации эпоксиднотитанполиэфирных полимеров в движении участвуют одинаковые кинетические единицы.

Рассчитанные по температурно-частотным зависимостям  $tg \delta$  величины наивероятнейшего времени релаксации в виде зависимости от молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки  $M_c$  приведены на рис. 4. На этом же рисунке представлена зависимость от  $M_c$  температуры стеклования  $T_c$ , определенной экстраполяцией  $T_{\max}$  на частоту 1 гц. Обращает на себя внимание тот факт, что точки, относящиеся к системам разного состава, полученным отверждением эпоксидной смолы олигоэфиританатами с различной величиной  $n$ , ложатся на одну кривую. По мере увеличения  $M_c$  подвижность элементов структуры увеличивается, что проявляется в понижении  $lg \tau$  и  $T_c$  систем. Вид кривой  $T_c=fM_c$  напоминает известную зависимость  $T_c$  от молекулярной массы полимера и дает возможность определить величины кинетического сегмента между узлами сетки. Как видно из рис. 4, критическое значение  $M_c$ , начиная с которого  $T_c$  и подвижность структурных элементов, характеризуемая величиной  $lg \tau$ , не меняется, отвечает величине кинетического сегмента порядка 3000 у.ед, что свидетельствует о значительной жесткости полученных сеток.

Общность полученной закономерности для всех систем свидетельствует о том, что процесс образования сеток при разных  $n$  олигоэфирного фрагмента идет идентично и отличается лишь тем, что с ростом  $n$  растет количество реакционных центров, что облегчает образование более густой сетки.

Результаты диэлектрических исследований структуры сетки эпоксиднотитанполиэфирных полимеров хорошо согласуются с данными зависимости физико-механических свойств этих полимеров от степени конденсации оли-

тоэфиританата  $n$ . На рис. 5 для ряда таких систем различного состава показана зависимость времени релаксации, разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_r$  и изгибе  $\sigma_b$  от величины  $n$ . На этом же рисунке для одного из составов (смола : ЭГФТ = 12 : 1) представлена зависимость  $1/M_c$  от величины  $n$ . Видно, что наибольшим временем релаксации, отражающим уменьшение подвижности структурных элементов, обладают системы, полученные на основе ЭД-16 и ЭГФТ с  $n=2,5$  и 4,0. Образование таких жестких структур сопровождается увеличением  $\sigma_r$  и  $\sigma_b$ .

Полученные данные согласуются с предположением о возможности участия в реакции отверждения сложноэфирных групп, в результате чего увеличение длины олигоэфирного фрагмента в определенных пределах ведет к росту числа реакционных центров и более глубокому сшиванию.

Таким образом, степень конденсации, или молекулярная масса олигоэфиританата, в значительной мере определяет комплекс электрических и механических свойств эпоксиднотитанполиэфирных полимеров. Это позволяет изменять свойства последних в соответствии с конкретными практическими задачами.

В заключение авторы выражают свою благодарность А. А. Тагер за постоянное внимание к работе.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Институт химии Уральского научного  
центра АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Суворов, M. A. Кочнева, И. В. Емельянова, Л. Д. Дульцева, Пласт. массы, 1977, № 7, 65.
2. A. L. Суворова, Н. Ю. Ежова, Л. Д. Дульцева, A. L. Суворов, M. A. Кочнева, Н. Т. Неруш, А. А. Тагер, Пласт. массы, 1977, № 7, 65.
3. A. L. Суворов, A. И. Суворова, Л. Д. Дульцева, Н. Ю. Ежова, M. A. Кочнева, Е. Ф. Логинова, Высокомолек. соед., A20, 2592, 1978.
4. M. Kobale, H. Loble, Z. Electrochem., 65, 662, 1961.
5. N. Shito, M. Sata, J. Polymer Sci., C 16, 1069, 1967.
6. E. M. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 1544, 1970.
7. A. L. Суворов, M. A. Кочнева, Авт. свид. 478848; Бюлл. изобретений, 1975, № 8.
8. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967, стр. 71.
9. A. L. Суворов, С. С. Спасский, Сб. Элементоорганические соединения, Труды Института химии, УФ АН СССР, 1966, вып. 13, стр. 39.
10. В. Ф. Бабич, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, А. Л. Рабинович, Механика полимеров, 1966, 3.
11. E. M. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, Высокомолек. соед., A12, 2721, 1970.
12. V. H. Batzer, F. Lohse, R. Schmid, Angew. Makromolek. Chem., 29/30, 349, 1973.
13. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Николайчик, Е. Э. Зaborовская, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., B16, 718, 1974.
14. W. Kauzman, Revs. Mod. Phys., 43, 219, 1942.

DIELECTRIC RELAXATION OF EPOXYTITANIUM POLYETHERS  
Suvorova A. I., Suvorov A. L., Dul'tzeva L. D., Ezhova N. Yu.,  
Prokop'eva T. L., Kotchneva M. A.

#### Summary

The epoxytitanium polyethers with different composition and degree of condensation of oligoether fragment of titanium-containing hardener (oligoethyleneglycolphthalate titanate) have been studied by dielectric method. For the estimation of the mobility of structural units of the network the activational and kinetic parameters of dipolar-segmental relaxational polarization were defined. It was shown, that more dense networks with lower mobility of structural units are formed at using the hardener with higher degree of condensation of oligoether fragment. The results obtained were explained by the participation of ester bonds besides OH— and Ti—O—C-groups in the network formation. The number of these bonds is increased with increase of the degree of condensation of oligoether fragment of the hardener. The value of the kinetic segment was defined being equal to 3000 units, this indicates the significant rigity of the networks obtained.