

УДК 541.64:537.226

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ  
ДИФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В ЭПОКСИПОЛИМЕРАХ**

*Юрчико Н. А., Евтушенко Г. Т., Ермилова Ю. Е.,  
Шологон И. М., Розенберг Б. А.*

Методом диэлектрической релаксации изучена молекулярная подвижность в эпоксиполимерах на основе глицидных эфиров дифенолов (пирокатехина, резорцина и гидрохинона) и ароматических дикарбоновых кислот (*o*-, *изо*- и терефталевой). Приведены релаксационные спектры исследуемых полимеров и рассчитаны параметры  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов.

Химическое строение полимера определяющим образом влияет на молекулярную подвижность цепей, на характер и интенсивность протекающих в нем релаксационных процессов. Естественно, что наряду с другими структурными особенностями немаловажное влияние на молекулярную подвижность в эпоксиполимерах должно оказывать положение функциональных групп в ароматическом ядре исходных фенилендиглицидиловых эфиров и тип эфирной группы (простая или сложная) в повторяющемся звене макромолекулы. Исследования в этом направлении практически отсутствуют.

Объектами данной работы, посвященной изучению диэлектрической релаксации эпоксиполимеров, служили полимеры на основе простых и сложных фенилендиглицидиловых эфиров (ФДЭ) — глицидных эфиров дифенолов: пирокатехина (ДЭП), резорцина (ДЭР), гидрохинона (ДЭГХ) и ароматических дикарбоновых кислот: *o*-, *изо*- и терефталевой (ДГФ, ДИФ, ДТФ соответственно). Указанные диглицидиловые эфиры (чистота по эпоксидным группам 93–95%) отверждали очищенным перекристаллизацией из спирта ароматическим амином — 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (диамет X, т. пл. 103°), взятым в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение функциональных групп. Отверждение проводили в изотермических условиях по режимам: 115° – 4 ч + 140° – 6 ч (для простых ФДЭ); 115° – 6 ч + 160° – 8 ч (для сложных ФДЭ). Во всех случаях обеспечивалась степень превращения эпоксидных групп 0,95–0,96 (по калориметрическим данным).

Молекулярную подвижность в эпоксиполимерах изучали методом диэлектрической релаксации на частотах 50–10<sup>6</sup> Гц в области температур –100–+220° [1]. Свободный объем в полимерах рассчитывали по данным диэлектрической релаксации по уравнению Вильямса – Ланделла – Ферри [2].

На рис. 1 представлена зависимость фактора диэлектрических потерь от температуры при частоте 10<sup>3</sup> Гц для полимеров на основе изомеров простых и 10<sup>5</sup> Гц — на основе сложных ФДЭ (аналогичный характер кривых был получен и при других частотах).

Анализ рис. 1, *a* показывает, что в исследованной области температур и частот для полимеров на основе простых ФДЭ наблюдаются две области релаксации:  $\alpha$  и  $\beta$ , характерные для большинства полярных полимеров [3]. Рассчитанные по экспериментальным данным параметры релаксационных процессов этих полимеров представлены в таблице.

Процесс дипольно-групповой релаксации в исследованном частотном диапазоне 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup> Гц проявляется в области температур –40–+40° (рис. 1, *a*) и, как считает большинство авторов [4–7], обусловлен локальной подвижностью оксиэфирного звена  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ .



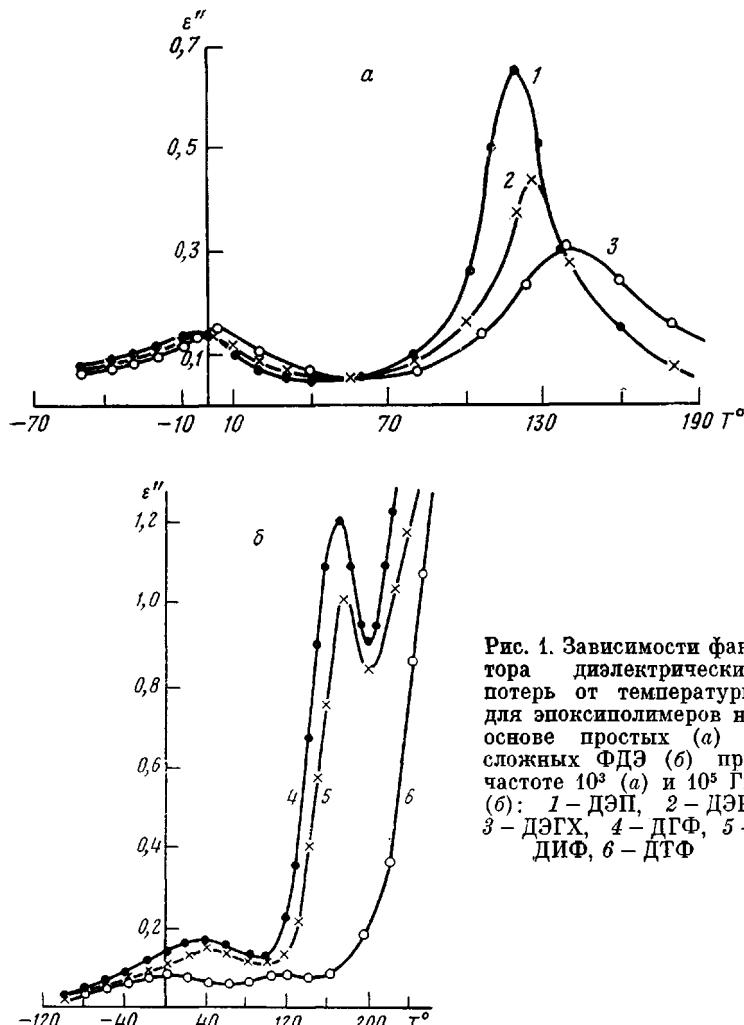


Рис. 1. Зависимости фактора диэлектрических потерь от температуры для эпоксиполимеров на основе простых (а) и сложных ФДЭ (б) при частоте  $10^3$  (а) и  $10^5$  Гц (б): 1 – ДЭП, 2 – ДЭР, 3 – ДЭГХ, 4 – ДГФ, 5 – ДИФ, 6 – ДТФ

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 полимера, имеющего наибольший свободный объем ( $f_q=0,037$ ). 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 соответственному увеличению  $T_c$ : 88, 98 и  $108^\circ$ .

#### Параметры $\alpha$ - и $\beta$ -переходов эпоксиполимеров на основе простых ФДЭ

ФДЭ	$E$ , кДж/моль	$c_{1q}$	$c_{2q}$	$f_q$
	$\beta$ -переход			
ДЭП	$68,2 \pm 2,0$	11,8	76	0,037
ДЭР	$72,8 \pm 2,0$	16,6	54	0,026
ДЭГХ	$74,9 \pm 2,0$	15,5	58	0,028

Примечание.  $c_{1q}$  и  $c_{2q}$  – коэффициенты уравнения Вильямса – Ланделла – Ферри.

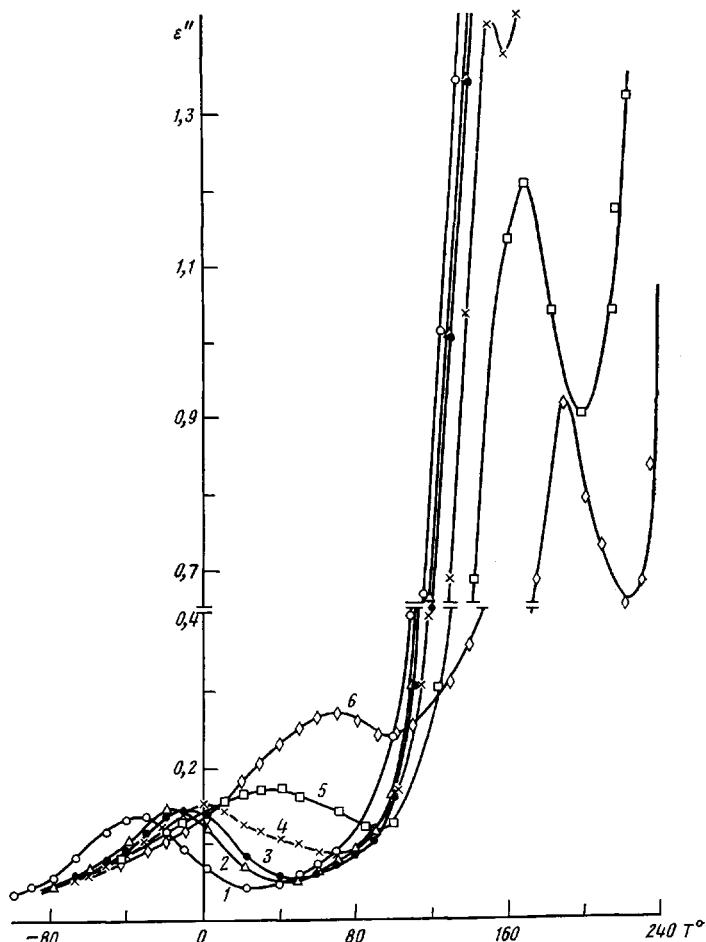


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость фактора диэлектрических потерь от температуры для эпоксиполимеров на основе ДГФ при частоте 50 (1),  $5 \cdot 10^2$  (2),  $10^3$  (3),  $10^4$  (4),  $10^5$  (5) и  $10^6$  Гц (6)

Рис. 3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры для эпоксиполимеров на основе ДЭР (1) и ДГФ (2)

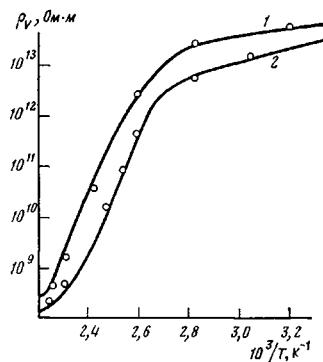


Рис. 3

Учитывая одинаковое химическое строение исходных диэпоксидов и одинаковую частоту спивки эпоксиполимеров на их основе, уменьшение сегментальной подвижности можно объяснить повышением фиксации фениленовых ядер в макромолекулах этих полимеров, связанным с увеличением  $n_i$  — числа атомов, которое данный изомер вносит в основную цепь полимера. Для орто-, мета- и пара-изомеров эпоксида  $n_i$  равно 2, 3 и 4 соответственно.

Таким образом, химическая изомерия простых ФДЭ оказывает большое влияние на  $\alpha$ -переход в эпоксиполимерах и почти не сказывается на  $\beta$ -переходе.

Несколько иная картина наблюдается для полимеров на основе сложных ФДЭ (рис. 1, б). В исследованной области температур и частот характер зависимости  $\varepsilon'' = f(T)$  одинаков для полимеров на основе орто- и мета-изомеров и резко отличается от такой зависимости для полимера на основе *пара*-изомера. Так, для полимеров на основе ДГФ и ДИФ характерно наличие двух переходов — низкотемпературного ( $-80 - +90^\circ$ ), соответствующего процессу дипольно-групповой  $\beta$ -релаксации и высокотемпературного ( $100 - 220^\circ$ ), соответствующего дипольно-сегментальной  $\alpha$ -релаксации. Здесь следует отметить, что  $\alpha$ -релаксация у этих полимеров начинает отчетливо проявляться только при высоких частотах, начиная с  $10^4$  Гц (рис. 2). Обычно такой характер спектра объясняют наложением потерь проводимости на релаксационные потери. Однако в данном случае электрическое сопротивление, измеренное в температурной области  $\alpha$ -перехода, имеет близкие значения для полимеров на основе простых и сложных ФДЭ (рис. 3), что не позволяет отнести наблюданную аномалию к потерям проводимости. По-видимому, такой характер спектра (аномальный для эпоксидных полимеров) связан с протеканием при отверждении сложных ФДЭ ароматическими диаминами побочных реакций, обусловленных наличием сложноэфирных групп.

Для полимера на основе *пара*-изомера (ДТФ) наблюдаются два  $\beta$ -перехода (в области температур  $-80 - +90^\circ$  и  $30 - 140^\circ$ ) и вырождение  $\alpha$ -перехода. Основной  $\beta$ -переход, проявляющийся при температурах  $-80 - +90^\circ$ , очевидно, как и для полимеров на основе простых эфиров, следует отнести за счет подвижности оксиэфирных звеньев цепи  $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ . Дополнительный (побочный)  $\beta'$ -переход, про-

ОН

являющийся при температурах  $30 - 140^\circ$ , на наш взгляд, объясняется тем, что в указанной области температур происходит разрушение водородных связей  $-\overset{|}{\text{C=O}} \dots \overset{|}{\text{HO}}-\overset{|}{\text{CH}}$  и начинает проявляться локальная подвижность освободившихся звеньев цепи  $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}-$ . Это пред-

ОН

положение хорошо согласуется с представлениями, развитыми в работе [8].

У полимеров на основе ДГФ и ДИФ  $\beta'$ -переход не наблюдается (рис. 1, б). Это, очевидно, связано с тем, что температура стеклования этих полимеров ( $108$  и  $130^\circ$ ) значительно ниже, чем полимера на основе ДТФ ( $185^\circ$ ), в результате чего область  $\beta'$ -перехода перекрывается областью  $\alpha$ -перехода.

Интенсивность области максимума  $\beta$ -перехода уменьшается в ряду полимеров на основе орто-, мета-, *пара*-изомеров сложных ФДЭ, что является следствием уменьшения свободного объема в приведенном ряду.  $\alpha$ -Переход полимеров, как и в случае изомеров простых ФДЭ, сдвигается в сторону высоких температур в ряду орто-, мета-, *пара*-изомеров ( $T_c$  соответственно равны  $108$ ,  $130$  и  $185^\circ$ ).

Сопоставление релаксационных спектров полимеров на основе простых и сложных ФДЭ показывает, что сегментальная подвижность у полимеров на основе сложных ФДЭ наступает при более высоких температурах, чем у полимеров на основе их простых аналогов. Объяснить это явление можно, если учесть наличие в структуре полимеров на основе сложных диглицидиловых эфиров полярных групп  $-\text{C}(\text{O})-$ , которые образуют со вторичными гидроксильными группами водородные связи. Благодаря возникшей таким образом дополнительной физической связке между звеньями макромолекулы происходит некоторое торможение сегментальной подвижности, что и проявляется как сдвиг  $\alpha$ -процесса в сторону высоких температур.

Таким образом, установлено, что молекулярная подвижность в эпокси-полимерах на основе простых и сложных ФДЭ в значительной степени зависит от положения функциональных групп в ароматическом ядре ис-

ходных диэпоксидов. На характер и интенсивность  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов кроме химической изомерии исходных диэпоксидов большое влияние оказывает тип связи бензольного ядра с эпоксидными группами. Так, полимеры, содержащие сложноэфирные группы, в стеклообразном состоянии обладают меньшей, а в высокоэластическом состоянии — большей подвижностью, чем их аналоги, содержащие в структуре звена простые эфирные группы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Несоленая Л. Г., Юречко Н. А., Шологон М. М. Матер. IV научно-технической конференции «Электрическая релаксация и электретный эффект в твердых диэлектриках». М.: МИЭМ, 1975.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 245.
3. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970, с. 211.
4. Dammont F. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 4, p. 761.
5. Бабаевский П. Г., Тростянская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 906.
6. Batzer H., Gohse F., Schmidt R. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 29/30, S. 349.
7. Перепечко И. И., Квачева Л. А., Ушаков Л. А., Светов А. Я., Гречишкун В. А. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 43.
8. Перепечко И. И., Сивергин Ю. М., Насонов А. Д. В кн.: Докл. I Всес. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, с. 432.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
10.V.1983

#### INFLUENCE OF CHEMICAL ISOMERISM OF GLYCIDE ESTERS OF DIPHENOLS AND AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS ON DIELECTRIC RELAXATION IN EPOXY POLYMERS

Yurechko N. A., Yevtushenko G. T., Yermilova Yu. Ye.,  
Shologon I. M., Rozenberg B. A.

#### Summary

The molecular mobility in epoxy polymers on the basis of glycidic esters of diphenols (pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone) and aromatic dicarboxylic acids (*o*-, *iso*- and terephthalic) has been studied by dielectric relaxation method. The relaxational spectra of polymers are presented and parameters of  $\alpha$ - and  $\beta$ -transitions are calculated.