ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 4

УДК 541.64:539.3:537.226

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Маркевич М. А., Прут Э. В., Потапов В. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т.

Исследованы деформативно-прочностные характеристики сетчатых полимеров на основе эпоксидиановых олигомеров различной молекулярной массы и резольных фенолформальдегидных олигомеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Установлено, что механические свойства при растяжении сетчатых полимеров не зависят ни от термической предыстории раствора исходных олигомеров в этилцеллозольве, ни от толщины образца в интервале 20—250 мкм. Плотность сшивок сетчатых полимеров возрастает при увеличении ММ олигомеров за счет отверждения как по концевым функциональным группам, так и по функциональным группам в середине олигомерных цепей. Методами диэлектрической релаксации и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры стеклования полимеров: при больших величинах M_c значения T_c не зависят от M_c; T_c увеличивается при уменьшении M_c и приближении ее значения к длине статистического сегмента эпоксидиановых олигомеров.

Трехмерные полимеры на основе эпоксидиановых олигомеров обладают высокими механическими и диэлектрическими свойствами, что дает возможность использовать их как связующие в композиционных материалах, заливочных и пропиточных компаундах, клеях и т. д. [1].

В настоящей работе изучены механические и диэлектрические свойства эпоксидных олигомеров, отвержденных резольными фенолформальдегидными олигомерами. Особое внимание уделено изучению влияния длины олигомерного блока в эпоксидах на свойства как в стеклообразном, так и высокоэластическом состоянии. В работе [2] проведены аналогичные исследования для олигомеров, ММ которых равна нескольким сотням, и установлено, что выше температуры стеклования деформативно-прочностные свойства определяются топологической структурой сетки, а ниже T_c — в основном межмолекулярным взаимодействием. Настоящая работа выполнена на олигомерах, ММ которых равна нескольким тысячам, и сетчатые полимеры на их основе занимают промежуточное место между эластомерами и густосшитыми системами. Физико-механические свойства этого класса сетчатых полимеров в литературе изучены недостаточно [1].

В качестве объектов исследования были выбраны три образца эпоксидиановых олигомеров (I—III), отвержденных фенолформальдегидной смолой резольного типа (марки ФПФ-101Л) в присутствии 0,6 вес.% H_3PO_4. Характеристики олигомеров представлены в табл. 1.

Эпоксидное число определяли по методике [3]. ММ олигомеров измеряли методом ГПХ на хроматографе «Waters» [4]. Деформативно-прочностные характеристики были получены на приборе «Instron-1122» в двух режимах деформирования: при растяжении с постоянной скоростью перемещения зажима (2,5—10%/мин) при 20 и 40° и в режиме релаксации напряжений при 40° по методике [5]. Температуру стеклования T_c образцов измеряли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-990 («Du Pont») по скачку теплоемкости, а также диэлектрическим методом. Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ определяли с помощью моста переменного тока TR-9701 («Orion», Венгрия) при 20—150° в диапазоне частот 80—$3\cdot10^3$ Гц. Точность определения $\operatorname{tg}\delta$ составляла ±2—3%. Образец в виде тонкой пленки зажимали между двумя электродами из нержавеющей стали ячейки ЯД-2

Таблица 1

Характеристики исходных олигомеров

Олигомер	Эпоксидное число, %	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	T_c °*
I	2,55	2070	3750	57/53
II	2,60	1700	2770	47/48
III	1,66	2580	5120	50/51
ФФС (ФПФ-101Л)	–	660	1100	–

* В числителе – данные ДСК, в знаменателе – результаты измерений диэлектрических потерь.

прибора «Тангенс-2М» и помещали в воздушный термостат; точность термостатирования ±0,2°, скорость подъема температуры 1 град/мин.

Пленки получали из раствора эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров (весовое соотношение 80 : 20) в этилцеллозольве (15–40%) в присутствии 0,6 вес.% H_3PO_4 как катализатора отверждения. Раствор олигомеров предварительно выдерживали различное время (0–5 ч) при 120° [6] с целью анализа зависимости свойств пленок от длительности этой стадии форконденсации. Отверждение пленок проводили на стальной подложке при 200° 15 мин; предварительно удаляли растворитель при 120° в течение 10 мин. Чтобы исключить влияние подложки, на которой отверждали олигомерные композиции, получали пленки толщиной от 15–20 до 250 мкм и анализировали их свойства.

На рис. 1 представлены результаты исследований деформативно-прочностных свойств эпоксифенолформальдегидных пленок, полученных на основе эпоксидных смол I–III. Оказалось, что ни разрывная прочность σ_p, ни разрывное удлинение ε_p, ни модуль упругости E не зависят от толщины пленки в интервале 20–250 мкм как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии. Все пленки получали в одинаковых условиях, и последующая их подготовка для испытаний была одной и той же, в связи с чем масштабный фактор не проявляется. По-видимому, эффект подложки и связанная с этим возможная преимущественная адсорбция на поверхность одного из компонентов, а также влияние поверхностных слоев на свойства должны проявляться при меньшей толщине пленки [7]. Продолжительность форконденсации раствора исходных олигомеров при 120° (до 5 ч) также не влияет на свойства пленок. Структура образующихся пленок не зависит от толщины в отличие от пленок ПП, разрывная прочность которых повышается при увеличении толщины от 20 до 100 мкм за счет изменения их морфологии [5, с. 23].

Диаграммы деформирования σ–ε пленок в стеклообразном состоянии линейны практически вплоть до разрушения. Поскольку в стеклообразном состоянии величины σ_p, ε_p, E определяются в основном межмолекулярным взаимодействием, эти характеристики должны слабо зависеть от ММ исходных олигомеров. Для систем на основе олигомеров I и II значения σ_p и ε_p одинаковы и составляют 40 МПа и 4%, а для системы на основе олигомера III σ_p=55 МПа и ε_p=6%. Величина модуля упругости в стеклообразном состоянии для всех систем практически одинакова и равна 1300±100 МПа. Эти значения несколько ниже, чем для сшитых полимеров на основе эпоксидных олигомеров и ароматических аминов [2], и того же порядка, если в качестве отвердителя низкомолекулярных диэпоксидов использованы алифатические амины.

Различия в величинах σ_p и ε_p для систем на основе олигомеров I–III связаны, по-видимому, с некоторой разницей в структуре сеток за счет того, что исходный олигомер III содержит наряду с линейными также и разветвленные молекулы. По условиям синтеза эпоксидных олигомеров образование разветвленных молекул возможно на глубоких стадиях процесса за счет реакции концевых эпоксидных групп с вторичными гидроксильными группами в середине цепи другой олигомерной молекулы [8]. Косвенным подтверждением различной молекулярной структуры исходных олигомеров является следующее. Известно, что температура стеклования олигомеров повышается при увеличении ММ. T_c исходных эпок-

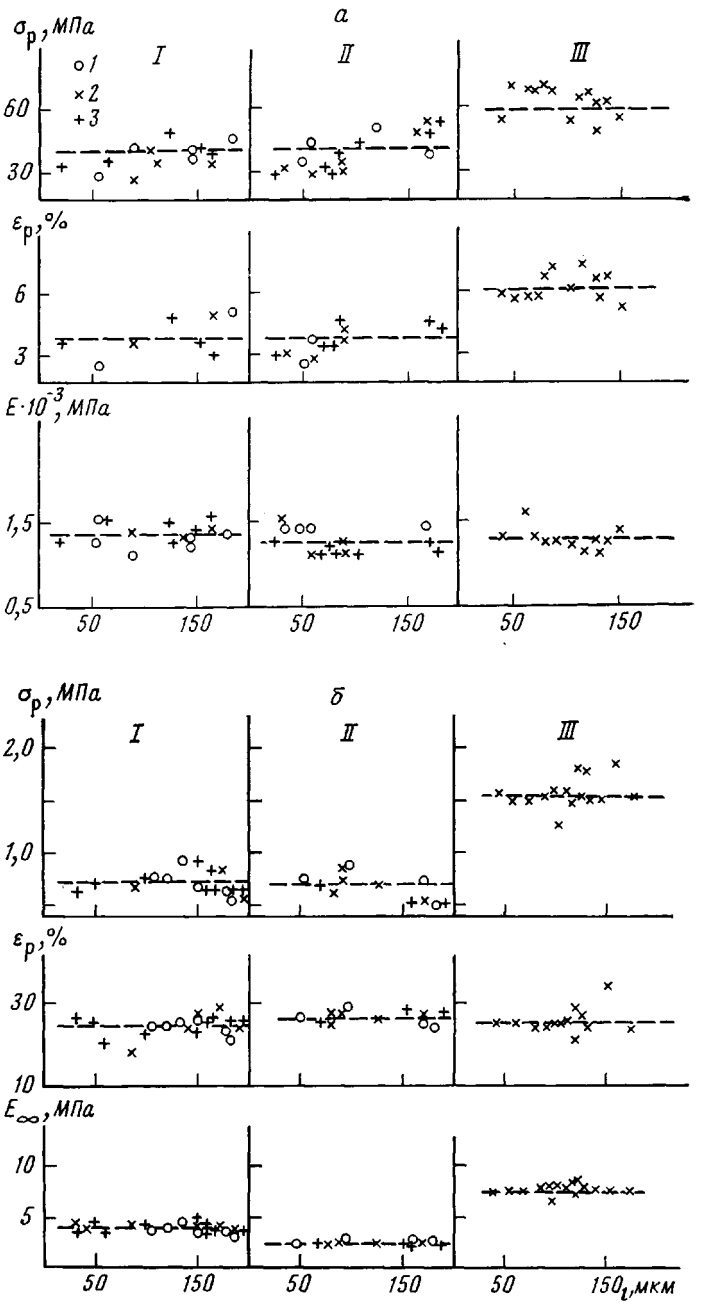

Рис. 1. Зависимость $\sigma_р$, $\varepsilon_р$, E для эпоксифенолформальдегидных пленок на основе эпоксидных олигомеров I—III от толщины пленок l при 20° (*а*), 135 (I, II) и 150° (III) (*б*). *1—3* – время форконденсации раствора олигомеров 0; 2,5 и 5 соответственно

сидных олигомеров I и II растет с молекулярной массой, тогда как для олигомера III она занимает промежуточные значения (табл. 1). Мы полагаем, что наличие разветвленных молекул в исходном эпоксидном олигомере III приводит к менее плотной упаковке и тем самым к уменьшению $T_с$.

Деформативно-прочностные характеристики эпоксифенолформальдегидных сшитых полимеров в стеклообразном состоянии определяются как межмолекулярным взаимодействием, осуществляемым развитой системой водородных связей, так и молекулярной структурой исходных олигомеров, а также топологической структурой сетки. В высокоэласти-

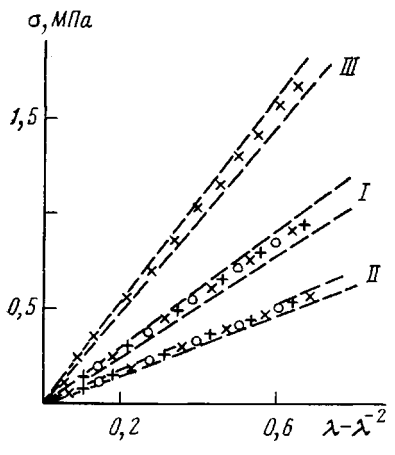

Рис. 2

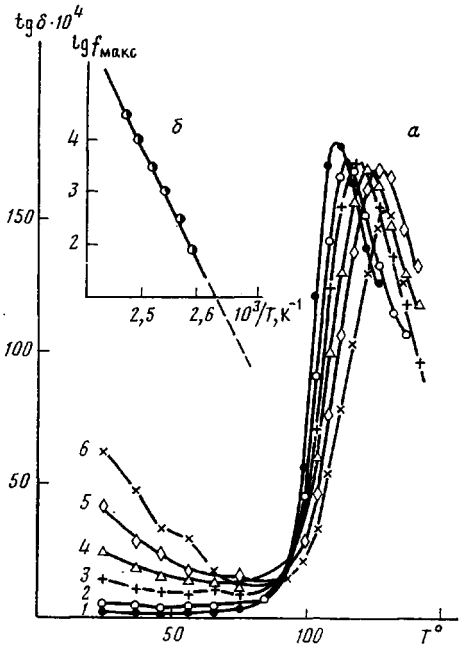

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\sigma-(\lambda-\lambda^{-2})$ для пленок на основе эпоксидных олигомеров I, II (135°) и III (150°)

Рис. 3. Температурная зависимость tg δ для отвержденной эпоксифенолформальдегидной пленки на основе олигомера II при частоте измерения 80 (*1*), 300 (*2*), 1000 (*3*), 3000 (*4*), 10^4 (*5*), и $3\cdot10^4$ Гц (*6*) (*а*), а также зависимость $\lg f_{макс}$ от обратной температуры (*б*)

ческом состоянии основное влияние должна оказывать молекулярная структура сетки, поскольку времена молекулярных перегруппировок много меньше времени воздействия внешних механических полей.

Свойства сшитых полимеров в высокоэластическом состоянии могут быть определены при скоростях деформирования 1 мм/мин (длина базы 10—40 мм) и температурах выше T_c+40° [2]. В связи с этим измерения проводили при 135° (I и II) и 150° (III).

Величины $\sigma_р$, $\varepsilon_р$ и E_∞ пленок представлены на рис. 1, *б*: их значения также не зависят ни от толщины пленки, ни от продолжительности стадии форконденсации. На величину $\varepsilon_р$ не оказывают влияния молекулярная масса и структура исходных олигомеров, она равна 25+5%. Диаграммы деформирования напряжение — относительное удлинение достаточно хорошо спрямляются в координатах $\sigma-(\lambda-\lambda^{-2})$, где $\lambda=1+\varepsilon$ (рис. 2). Тангенс угла наклона при этом равен равновесному модулю сдвига G_∞, величина которого хорошо совпадает с модулем упругости $E_\infty=3G_\infty$, определенным из начального наклона диаграмм $\sigma-\varepsilon$ [9]. Для систем I, II и III значения E_∞=4,0; 2,4 и 7,6 МПа соответственно, что коррелирует с изменением ММ исходных олигомеров. Полученные значения модуля E_∞ образцов совпадают с значением E_∞, определенным из равновесного участка диаграммы $\sigma-t$ при уровнях деформации 4,0; 6,0 и 9,1%.

В высокоэластическом состоянии $\sigma_р$=0,7 МПа для систем I и II и 1,6 МПа для системы III, что, по-видимому, связано с различной молекулярной структурой исходных олигомеров и сетчатых полимеров на их основе.

Рассчитаем плотность сшивок в полученных трехмерных полимерах. Известно, что величина G_∞ определяется числом эффективных цепей в единице объема сетки $n_{эф}$:

$$G=n_{эф}kT, \qquad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, К.

Из уравнения (1) были рассчитаны значения $n_{эф}=2{,}35\cdot10^{20}$, $1{,}4\cdot10^{20}$ и $4{,}5\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ для эпоксифенолформальдегидных пленок на основе олигомеров I, II и III соответственно. По этим данным были вычислены значения средней молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки M_c по соотношению

$$M_c = \frac{\rho N_A}{n_{эф}},$$

где N_A – число Авогадро. Значения M_c=3000, 5100 и 1600 для пленок на основе олигомеров I, II III соответственно (плотность пленок 1,20 г/см^3).

Как следует из анализа литературных данных [10, 11], высокотемпературное отверждение (200°) эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров происходит в результате параллельно протекающих реакций метилольных групп резола с эпоксидными и вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров, фенольных гидроксильных групп резолов с эпоксидными группами, гомоконденсации метилольных групп и их конденсации с фенольными группами обоих олигомеров. Таким образом, в реакциях сшивания принимают участие не только концевые, но и функциональные группы в цепи, число которых пропорционально ММ олигомеров. Взаимодействие концевых групп олигомеров приводит к увеличению M_c, тогда как взаимодействие функциональных групп в середине цепи олигомеров способствует уменьшению M_c. Вклад этих реакций при отверждении эпоксифенолформальдегидных композиций различен для олигомеров разной ММ, и поэтому не следует ожидать совпадения M_c и молекулярной массы исходных олигомеров.

При отверждении полифункциональных олигомеров плотность сшивок пропорциональна, а содержание золь-фракции обратно пропорционально средневесовой степени полимеризации олигомеров [1]. Действительно, в нашем случае плотность сшивок растет с увеличением ММ исходных эпоксидных олигомеров, а содержание золь-фракции, измеренное экстракцией в аппарате Сокслета кипящим ацетоном (48 ч), уменьшается и составляет ~30, 20 и 12% для пленок на основе эпоксидных олигомеров II, I и III соответственно. Строгое описание процесса сеткообразования в данных системах затруднительно ввиду отсутствия количественных данных об относительном вкладе различных реакций сшивания в общий процесс.

Как было отмечено выше, исходные эпоксидные олигомеры различаются как по ММ, так и по степени разветвленности, и именно этим обусловлены их различные деформативно-прочностные характеристики в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Анализ релаксационного поведения таких систем в литературе проведен недостаточно. В связи с этим были выполнены исследования диэлектрической релаксации как в исходных олигомерах, так и в сшитых композициях.

На рис. 3 приведены типичные зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$ для эпоксифенолформальдегидных пленок от температуры при различных частотах измерения. Некоторое повышение $\mathrm{tg}\,\delta$ при температурах ниже 50° обусловлено проявлением β-процесса релаксации, который в полимерах подобного класса связан с движением оксиэфирных фрагментов $-O-CH_2-$ $-CHOH-CH_2-$ эпоксидной цепи в сетке [12, 13].

При температурах выше 100° наблюдается ярко выраженная α-релаксация, связанная с размораживанием дипольно-сегментальных движений. Значение $T_{макс}$ пика $\mathrm{tg}\,\delta$ смещается в сторону более высоких температур при увеличении частоты измерения.

Движение кинетических единиц с данным временем релаксации обычно подчиняется аррениусовской зависимости, если только диапазон используемых при измерении частот не очень велик [14]. На рис. 3, *б* приведена зависимость $\lg f_{макс}$ от температуры в координатах Аррениуса. По наклону этих прямых были определены эффективные энергии активации α-процесса, равные 332,8–416,0 кДж/моль, что характерно для α-переходов сетчатых эпоксидных полимеров [15]. Интересно отметить, что эф-

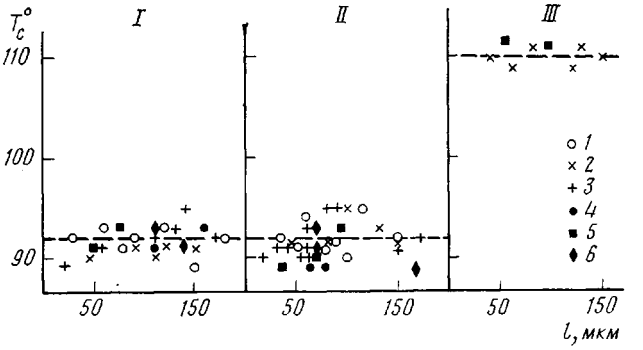

Рис. 4. Зависимость T_c для эпоксифенолформальдегидных пленок на основе эпоксидных олигомеров I—III от толщины пленок. Время форконденсации раствора 0 (*1*, *4*), 2,5 (*2*, *5*) и 5 ч (*3*, *6*). *1—3* — ДСК; *4—6* — диэлектрическая релаксация

фективные энергии активации α-перехода в исходных эпоксидных олигомерах I—III не зависят от ММ и имеют такую же величину — 332,8—416,0 кДж/моль.

Другими параметрами диэлектрической релаксации полимеров являются ширина пика tg δ — на полувысоте и его максимальное значение. Ширина пика для исходных олигомеров I—III равна 20—22°, а для сетчатых полимеров — ~40°; при этом максимальное значение tg δ для исходных и сетчатых полимеров составляет $3 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-2}$, что близко по величине к значению $\operatorname{tg} \delta_{макс}$ для сетчатых полимеров на основе диглицидиловых эфиров бисфенолов и ароматических диаминов [16].

Поскольку эффективная энергия активации α-процесса для линейных и сетчатых полимеров одинакова, а ширина пика tg δ, как указано выше, различна, можно заключить, что распределение релаксирующих элементов в сетчатых полимерах является более широким по сравнению с исходными олигомерами.

Температуру стеклования по диэлектрическим данным обычно определяют экстраполяцией зависимости $\lg f - 1/T$ к $f=1$ Гц. Значения T_c для сетчатых полимеров на основе олигомеров I, II и III=92±3°, 92±3° и 110±3° соответственно (рис. 4). Они не зависят ни от толщины образца, ни от предварительной термообработки форконденсатов растворов олигомеров и хорошо совпадают с величинами T_c, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На рис. 4 приведены также значения T_c сетчатых полимеров, измеренные методом ДСК. Как уже отмечалось, значения T_c не зависят ни от условий приготовления пленок, ни от их толщины в интервале 20—200 мкм. Действительно, эпоксифенолформальдегидные сетчатые полимеры, по данным рентгеноструктурного анализа, являются аморфными; по данным электронной микроскопии, размер глобулярных надмолекулярных образований в них не превышает 300 Å, что существенно меньше толщины образцов, и поэтому масштабный фактор не проявляется.

Температура стеклования сетчатых полимеров I и II (92°) не зависит от ММ звена, заключенного между узлами разветвлений, равной, по данным механических испытаний, в высокоэластическом состоянии 3000 и 5100 соответственно, и увеличивается до 110° для образца III при уменьшении ММ до 1600, т. е. при приближении величины M_c к длине статистического сегмента эпоксидиановых полимеров, определенной ранее [17] и равной 1000—1100. На основании этих данных можно заключить, что размер структурных единиц, размораживающихся при T_c сетчатых эпоксифенолформальдегидных полимеров, составляет одну-две длины статистического сегмента. Эти данные согласуются с выводами работы [18], в которой на основании анализа зависимости T_c от ММ для 25 различных полимеров установлено, что размер единицы движения цепи в полимерах соизмерим с длиной статистического сегмента Куна.

Таблица 2

Значения изменений теплоемкости ΔC_p при α-переходе и $\Delta C_p \cdot T_c$

Система на основе олигомера	ΔC_p, $\frac{Дж}{г \cdot град}$	$\Delta C_p \cdot T_c$, $\frac{Дж}{г}$	ΔC_p, $\frac{Дж}{г \cdot град}$	$\Delta C_p \cdot T_c$, $\frac{Дж}{г}$
	Исходные олигомеры		Сетчатые полимеры	
I	0,33	108	0,28	102
II	0,33	105	0,30	111
III	0,28	91	0,22	82

Аналогичная зависимость T_c от M_c была получена в работе [19] для сетчатых систем эпоксидная смола ЭД-16 — олигоэтиленгликольфталаттитанат методом диэлектрической релаксации: значение T_c (~40°) не зависит от M_c в интервале 8000—3000 и начиная с 3000 возрастает до 80° при уменьшении M_c до 1000, что связано с резким уменьшением подвижности структурных элементов. На основании этих данных авторы делают вывод о том, что длина кинетического сегмента составляет около 3000, т. е. полученные сетки являются жесткими. Некоторые различия в абсолютных значениях T_c в нашем случае и в работе [19], по-видимому, связаны с различием в ММ исходных эпоксидных олигомеров, а также с использованием разных отвердителей.

По данным ДСК, были определены изменения теплоемкости ΔC_p при α-переходе, а также величина $\Delta C_p \cdot T_c$ (табл. 2). Ширина α-перехода на кривых ДСК не зависит от ММ как для исходных олигомеров I—III, так и для сеток на их основе и равна 15—20° и ~25° соответственно.

Как видно из табл. 2, величины $\Delta C_p \cdot T_c$ составляют ~105 Дж/г как для исходных олигомеров, так и для сетчатых полимеров I, II и близки к обычным значениям для полимеров [20]. Для эпоксидного олигомера III и сетчатого полимера на его основе значения $\Delta C_p \cdot T_c$ несколько меньше, несмотря на то что T_c для сетчатого полимера наибольшая. Мы полагаем, что эти различия связаны с различной молекулярной упаковкой как исходных олигомеров I—III, так и сеток на их основе за счет большей разветвленности исходного олигомера III.

Таким образом, установлено, что механические свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии не зависят ни от длительности стадии форконденсации растворов олигомеров, ни от толщины пленки, что связано с тем, что размер надмолекулярных структур существенно меньше толщины образца. Плотность сшивок в полимерах возрастает, а величина M_c уменьшается при увеличении ММ исходных эпоксидных олигомеров, что связано с отверждением как по концевым группам олигомеров, так и в середине цепи. T_c сетчатых полимеров, определенная методами диэлектрической релаксации и ДСК, постоянна и не зависит от M_c при больших ее значениях; она начинает расти при приближении значения M_c к длине статистического сегмента. Некоторые аномалии механических и теплофизических свойств сетчатых полимеров могут быть связаны с различием в строении исходных олигомеров (линейные или разветвленные).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.* Сетчатые полимеры, М.: Наука, 1979. 248 с.
2. *Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. М., Берлин Ал. Ал., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Огарев В. А., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 299.
3. *Крылова Л. П., Шемякина Г. И., Подосиновикова О. И.* Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 1, с. 80.
4. *Маркевич М. А., Новиков Д. Д.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 626.
5. *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.

6. *Жебровский В. В., Носова Л. С., Лило Г. С., Бабаева Е. А.* Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 4, с. 27.
7. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. Думка, 1980. 259 с.
8. *Маркевич М. А., Берлин Ал. Ал., Ошмян В. Г., Сахоненко Л. С., Новиков Д. Д., Владимиров Л. В.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1735.
9. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
10. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
11. *Силинг М. И.* Итоги науки и техники. Химия и технол. высокомолек. соед., 1977, т. 11, с. 119.
12. *Pogany G. A.* Polymer, 1970, v. 11, № 1, p. 66.
13. *Перепечко И. И., Квачева Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 124.
14. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970. 376 с.
15. *Pogany G. A.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 2, p. 343.
16. *Кочервинский В. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Соколов В. Г., Ахмаметьев М. А., Соболевский К. М., Зеленев Ю. В., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1596.
17. *Маркевич М. А., Кузаев А. И., Сахоненко Л. С., Владимиров Л. В., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 25. № 3, с. 615.
18. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А.,* Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
19. *Суворова А. И., Суворов Л. Л., Дульцева Л. Д., Ежова Н. Ю., Прокопьева Т. Л., Кочнова М. А.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2342.
20. *Boyer R. F.* J. Macromolec. Sci. Chem. B, 1973, v. 7, № 3, p. 487.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.VIII.1983

MECHANICAL AND DIELECTRICAL PROPERTIES OF CURED EPOXYDIANE-PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS

Markevich M. A., Prut E. V., Potapov V. V., Shevchenko V. G., Ponomarenko A. T.

Summary

The strain-strength characteristics of network polymers on the basis of epoxydiane oligomers of various MM and resol phenolformaldehyde oligomers in glassy and rubber-like states have been studied. The mechanical properties of network polymers under stretching do not depend either on thermal prehistory of the solution of initial oligomers in ethylcellosolve, or on the thickness of a sample in the 20–250 mcm range. The density of crosslinks is increased with increasing of MM of oligomers as a result of cure both via end functional groups and via functional groups disposed in the middle of oligomer chains. Glass transition temperatures of polymers have been determined by dielectrical relaxation and DSC methods. For high M_g values T_g do not depend on M_g, T_g is increased with decreasing of M_g and its approaching to the length of statistical segment of epoxydiane oligomers.