

УДК 541.64:539.2

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
МОНОЭПОКСИЭФИРАМИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

Арсланов В. В., Липсон Г. А., Смехов Ф. М.,
Прилуцкая Н. В., Огарев В. А.

Установлена связь между положением пиков диэлектрических потерь и структурой эпоксиполимеров, модифицированныхmonoэпоксиэфирами – продуктами этерификации эпоксидного олигомера жирными кислотами. Показано, что появление в эпокси-эпоксиэфирных полимерах второго пика в области α -релаксации – следствие фазового разделения системы. Определены параметры дипольно-сегментальных процессов структурных элементов композиций и установлено, что увеличение длины жирнокислотного радикала в молекуле добавки приводит к росту сегментальной подвижности и снижению температуры стеклования полимера.

Проблема установления связи между релаксационными характеристиками и различными уровнями структурной организации полимеров остается весьма актуальной. В случае трехмерных полимеров к настоящему времени в общих чертах выяснен вопрос о влиянии пространственной сетки на релаксационные свойства этого класса полимеров [1]. Однако проблема взаимосвязи положения и мультиплетности пиков потерь (особенно в области α -релаксации) с существованием областей различной упорядоченности или гетерогенностью систем остается не решенной главным образом в связи с отсутствием надежных данных о структурной организации сетчатых полимеров.

В настоящей работе эти вопросы рассмотрены на примере эпоксидных полимеров, модифицированных реакционноспособными соединениями – monoэпоксиэфирами жирных кислот.

В работах [2, 3] подробно рассмотрены особенности фазовой, микрогетерогенной и топологической структур этих систем и показано, что в процессе отверждения monoэпоксиэфир частично выделяется в отдельную дисперсную фазу, а частично встраивается в матрицу. Микрогетерогенная и топологическая организация существенным образом зависят от длины углеводородного радикала модификатора.

Эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10597-76) совмещали при 313 К с 30 вес. % эпоксиэфиров каприловой (ЭК), олеиновой (ЭОЛ) и стеариновой (ЭСТ) кислот (табл. 1) и отверждали триэтилентетрамином (ТЭТА) 3 ч при 373 К. Количество ТЭТА для каждой композиции выбирали в соответствии с эквимолярным соотношением эпоксидных и аминных групп.

Диэлектрическую проницаемость ϵ' и фактор диэлектрических потерь ϵ'' ($\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$) ($\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь) измеряли на образцах пленок, сформированных на пластинах из стали, служивших одним из электродов. Толщина образцов составляла 90–100 мкм. Второй электрод наносили путем термического напыления серебра в вакууме.

ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ измеряли с помощью моста TR-9701 (частотный диапазон 50 Гц – 200 кГц, интервал температур 293–473 К). Погрешность измерения емкости не превышала $0,01\text{C}_{\text{изм}} \pm 1\pi\Phi$, тангенса угла диэлектрических потерь – $0,1 \operatorname{tg} \delta \pm 0,0001$. Эффективные значения модуля упругости и относительные удлинения при разрушении для композиций, содержащих ЭК, ЗОЛ и ЭСТ, определяли при 293 К на установке «Инстрон-1121» при скорости движения зажимов 10 мм/мин. Температуру стеклования измеряли термомеханическим методом на приборе УИП, основным чувствительным элементом которого является емкостный дифференциальный датчик. Плотность образцов определяли на градиентной колонке.

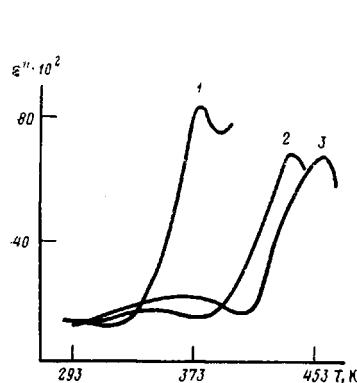


Рис. 1

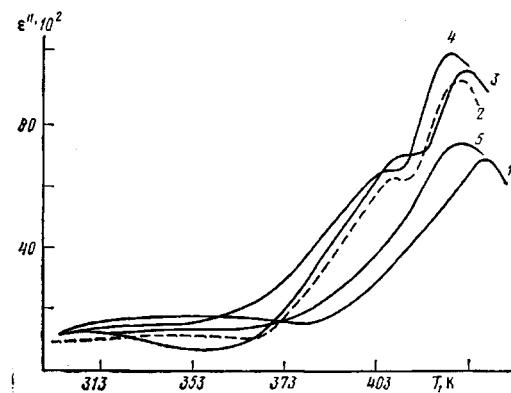


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры для немодифицированного эпоксидного полимера, полученные при частоте внешнего электрического поля 50 Гц (1), 50 (2) и 200 кГц (3)

Рис. 2. Зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры при частоте внешнего электрического поля 50 кГц для немодифицированного эпоксиполимера (1) и композиций, содержащих 30% ЭОЛ (2), 30% ЭК (3), 30% ЭСТ (4) и 5% ЭОЛ (5)

На рис. 1 представлены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь для эпоксидной смолы, не содержащей модификатора (ЭС). Для данной композиции наблюдается лишь один высокотемпературный переход, перекрывающий в зависимости от частоты область 373–453 К и соответствующий процессу дипольно-сегментальной α -релаксации. Отметим, что даже при высоких частотах на зависимостях $\epsilon'' - T$ не фиксируется дополнительный α -переход, существование которого приписывали [4] сегментальной подвижности в менее упорядоченных областях полимера. Следовательно, отсутствие мультиплетности в области α -перехода свидетельствует о достаточно высокой однородности областей полимера, в которых осуществляется размораживание сегментальной подвижности.

В случае модифицированных композиций (рис. 2) область дипольно-сегментальных потерь характеризуется двумя максимумами: основным M_1 и дополнительным M_2 . Отметим, что для модифицированных систем положение M_1 на частоте 50 кГц смещено относительно M_1 немодифицированной системы в сторону меньших температур и больших интенсивностей, причем степень смещения M_1 по температурной оси находится в соответствии с изменением плотности сшивания n_c и коррелирует с характером изменения некоторых других параметров систем – эффективного модуля, относительных удлинений и плотности (рис. 3), также зависящих от n_c [5, 6]. Эти данные свидетельствуют о том, что изменение положения основного максимума потерь обусловлено увеличением подвижности участков цепей сетки, вызванным частичным встраиванием моноэпоксиэфиров жирных кислот в матрицу.

Остановимся более подробно на причинах появления второго дополнительного максимума в области температур, на 20° меньших, чем для основного. Как уже отмечалось, появление дополнительного пика в области α -релаксации может быть обусловлено сегментальной подвижностью в об-

Таблица 1

Характеристики модификаторов

Моноэпоксиэфир	M_n	Кислотное число, мк КОН/г	Эпоксидное число, %
ЭК	530	0,23	6,3
ЭОЛ	680	0,32	6,3
ЭСТ	680	0,35	6,2

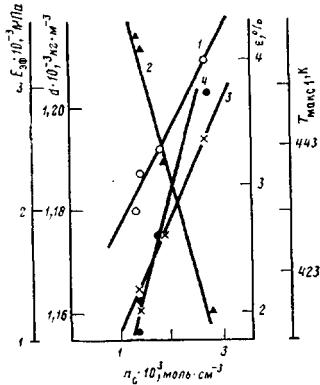


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры главного релаксационного максимума $T_{\max 1}$ (1), относительных удлинений ε' (2), плотности d (3) и эффективного модуля $E_{\text{эфф}}$ (4) от плотности спивания полимера n_c .

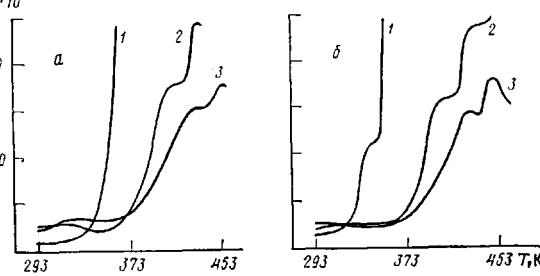


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость фактора диэлектрических потерь ε'' от температуры для модифицированных композиций, содержащих 30% ЭК (а) и ЭСТ (б), при частоте внешнего электрического поля 60 Гц (1) и 50 (2) и 200 кГц (3).

ластиах полимера с меньшей упорядоченностью. Кроме того, для композиций, содержащих добавки, способные формировать самостоятельную фазу, появление дополнительного пика потерь можно связать с образованием этой фазы [7, 8].

С целью идентификации M_2 сопоставим зависимости $\varepsilon'' - T$ композиций 1 и 3 для трех частот. Из рис. 4 видно, что в случае системы, содержащей ЭСТ, максимум M_2 проявляется уже при низких частотах, в то время как для системы с ЭК при частоте 60 Гц дополнительный максимум не фиксируется. Эти различия позволяют установить причины, вызывающие появление дополнительного пика потерь. Если учесть, что при данном соотношении компонентов в композициях (30% моноэпоксиэфиров) фаза, обогащенная эпоксиэфиром в композиции 3 составляет 14%, а в композиции 1 на подобную фазу приходится лишь 5% [2], то дополнительный максимум должен быть связан с наличием фазы, содержащей избыток моноэпоксиэфира. Это подтверждается также тем, что для композиции 2, в которой фаза моноэпоксиэфира отсутствовала, дополнительный пик не проявлялся (рис. 2, кривая 5).

Интересно также отметить влияние типа модификатора на характер изменения диэлектрической проницаемости эпоксидного полимера. Добавление ЭСТ, содержащего длинный насыщенный углеводородный радикал, уменьшает ε' системы, а введение ЭК несколько увеличивает исходный параметр. ЭОЛ имеет тот же, что и ЭСТ, размер углеводородного радикала, но отличается наличием двойной связи. Это приводит к существенному увеличению ε' . Например, при 393 К (50 кГц) значение ε' для ЭС и композиций 1–3 равны 6,8; 7,4; 7,9 и 6,0 соответственно. Следовательно, наличие дополнительного максимума обусловлено гетерогенностью структуры модифицированных композиций, возникающей в результате того, что молекулы моноэпоксиэфиров частично выделяются в отдельную фазу, причем в противоположность аналогичным данным, представленным в работе [9], для ЭС, модифицированной каучуком, в данном случае количество выделившейся фазы с повышенным содержанием эпоксиэфира меньше (в 2 и более раз), чем количество, введенное в исходный олигомер [2].

Установленная связь между положением пиков диэлектрических потерь и движениями в соответствующих структурных элементах полимерных композиций позволяет путем традиционных построений определить параметры дипольно-сегментальных процессов.

С помощью частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь для различных температур были найдены частоты основного и дополнительного максимумов диэлектрических дипольно-сегментальных потерь

Таблица 2

Параметры дипольно-сегментальных процессов эпоксидных композиций

Система	T_c^{**}	T_{c1}	T_{c2}	U_{dc1}	U_{dc2}	τ_{dc1}^{**}	τ_{dc2}^{**}
	К			КДж/моль	с		
ЭС	378	372	—	162,8	—	4425	—
ЭС+ЭК	345	346	277	136,1	96,4	320	5
ЭС+ЭОЛ	339	335	281	144,6	104,0	100	5
ЭС+ЭСТ	336	329	281	128,5	101,8	90	5

* Температура стеклования, определенная термомеханическим методом.

** Определено при 393 К.

f_{\max} , что позволило оценить наиболее вероятное время релаксации ($\tau_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$) и построить зависимость $\lg f_{\max} - 1/T$ для всех композиций. Экстраполяцией этих зависимостей, линейных в исследуемом частотном диапазоне, к частоте $f_{\max} = 1$ Гц, определены значения температуры стеклования основного T_{c1} и дополнительного T_{c2} процессов, а с помощью угловых коэффициентов рассчитаны температурные коэффициенты U_{dc} , характеризующие энергию активации этих процессов. Величины T_{c1} , полученные данным способом, в пределах нескольких градусов совпадают со значениями, найденными термомеханическим методом (табл. 2). Интересно отметить, что значение T_{c2} фазы, содержащей ЭК, меньше, чем T_{c2} других композиций, в то время как изменение в том же ряду T_{c1} имеет обратную тенденцию. Этот эффект становится понятным, если учесть различия в характере распределения модификаторов в композициях, о которых уже упоминалось выше. Следует также подчеркнуть, что основной вклад в изменение T_{c1} вносят модификаторы за счет встраивания в матрицу, так как при практически равном соотношении ЭСТ и ЭОЛ в матрице и в фазе влияние различий в строении углеводородных радикалов этих модификаторов проявляется в величинах T_{c1} (табл. 2).

Уменьшение значений U_{dc} и τ_{dc} при переходе от основного процесса α -релаксации к дополнительному, очевидно, обусловлено тем, что в образовании дисперсной фазы участвуют главным образом молекулы модификаторов, сплитые редкой сеткой химических связей.

Таким образом, характер проявления релаксационных свойств эпоксидных композиций, модифицированныхmonoэпоксиэфирами жирных кислот, находится в зависимости от топологической структуры матрицы и свойств фазы, обогащенной модификатором.

ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
- Липсон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Арсланов В. В., Огарев В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1862.
- Липсон Г. А., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Арсланов В. В., Огарев В. А. Acta Polymerica, 1984, № 10, р. 659.
- Перепечко И. И., Сивергин Ю. М., Насонов А. Д. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, с. 421.
- Banks L., Ellies B. Polymer, 1982, v. 23, № 10, p. 1466.
- Shimbo M., Ochi M., Shigeta J. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 7, p. 2264.
- Готлиб Е. М., Киселева Р. С., Соколова Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 535.
- Nielson L. E. J. Macromol. Sci. C, 1969, т. 3, N 1, p. 69.
- Соколова Ю. А., Готлиб Е. М., Шарифуллина А. Ш. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1980, вып. 7, с. 7.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18.VI.1985

**RELAXATIONAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF COMPOSITIONS
ON THE BASIS OF EPOXIDE RESIN MODIFIED
WITH FATTY MONOEOXYESTERS**

**Arslanov V. V., Lipson G. A., Smekhov F. M., Prilutskaya N. V.,
Ogarev V. A.**

S u m m a r y

The relation between the position of the dielectric loss peaks and structure of epoxypolymers modified with monoepoxyesters being the products of esterification of epoxide oligomer with fatty acids has been found. The appearance in epoxy-epoxyester polymers of the second peak in the region of α -relaxation was shown to be a result of phase separation of the system. The parameters of dipole-segmental processes of structural elements of compositions were determined. An increase of the length of the fatty-acid fragment in the additive molecule was found to result in increasing of segmental mobility and decreasing of T_g of a polymer.