

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР ПОЛИИЗОЦИАНУРАТА С КОНЦЕВЫМИ ОКСАЗОЛИДОНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2004 г. В. Ю. Крамаренко*, В. П. Привалко**

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
61002 Харьков, ул. Фрунзе, 21

**Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 26.05.2003 г.
Принята в печать 01.10.2003 г.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в частотном (10^{-1} – 10^5 Гц) и температурном интервале (123–493 К) исследованы характеристики релаксационных переходов в полиизоцианурате на основе гексаметилендиизоцианата с концевыми оксазолидоновыми группами. Показано, что углубление завершенности химических реакций приводит к упрощению релаксационного спектра. Анализ параметров β -, α -релаксации и проводимости проведен с использованием уравнения Гаврильяка–Негами в различных комбинациях. Эффект влияния концевых оксазолидонов рассматривается путем сравнения результатов с поведением сеток изоциануратного строения переменной плотности сшивки и различного соотношения гетероциклов.

ВВЕДЕНИЕ

Введение в химическую структуру гетероциклических группировок является одним из способов улучшения свойств полимеров. Основное внимание к материалам такого строения обычно связано с возможностью достижения высоких значений тепло- и термостойкости [1].

Особенностью изоцианат-эпоксидных композиций является их способность образовывать при отверждении одновременно как шестичленные изоциануратные, так и пятичленные оксазолидоновые гетероциклы [2]. При этом формирование изоциануратов при циклической гомополимеризации дизоцианатов приводит к реализации сетчатого строения, тогда как образование оксазолидонов при реакции эпоксидных и изоцианатных групп ведет к формированию линейных мостиков при использовании двухфункционального эпоксида. Варьирование исходных соотношений компонентов позволяет существенно изменять свойства продуктов отверждения [2–6].

Долгое время исследование полимерных сеток на основе полиизоциануратов ограничивалось поиском и изучением различных каталитических систем, поскольку реакция циклической триме-

ризации изоцианатов может сопровождаться рядом побочных химических реакций [3, 7–9]. Дальнейшее изучение свойств получаемых полимеров обычно сводилось к оценке их термостойкости [10–13], что связано с основной областью применения таких полимеров в качестве термостойких заливочных компаундов, kleев и порошковых лакокрасочных материалов. В результате такого подхода многие другие физические свойства подобных материалов остались неизученными. Так, релаксационное поведение изоцианурат-оксазолидоновых полимерных сеток рассматривалось только методом динамической механической спектроскопией [14, 15], благодаря чему было установлено существование нескольких релаксационных переходов. Недавно для изучения динамических характеристик полиизоциануратов был использован метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС). В результате были исследованы основная α -релаксация, соответствующая переходу стекло–высокоэластическое состояние [16], а также вторичный низкотемпературный переход в алифатических полиизоциануратах с переменной плотностью сшивки [17]. Влияние соотношения гетероциклов различной природы на переходы в изоцианурат-оксазолидоновых сетках было показано в работе [18].

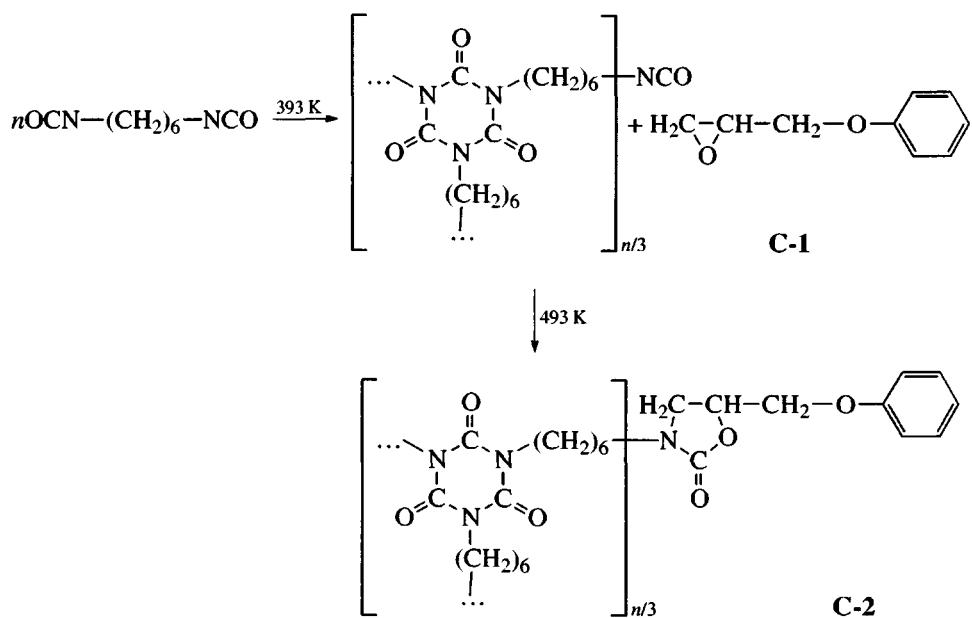
E-mail: vkram@kpi.kharkov.ua (Крамаренко Виктор Юрьевич).

Цель настоящего исследования – определение вклада реакции образования оксазолидонов на релаксационное поведение подобных систем. Однако, в отличие от подхода [18], рассмотрена ситуация, когда реакция между изоцианатными и эпоксидными группами приводит не к формированию соединительных мостиков между изоциануратными гетероциклами, а формирует концевые оксазолидоновые группировки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и отверждение композиций для приготовления композиций использовали химически чистые гексаметилендиизоцианат-1,6 (ГМДИ), фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и 2,2'-диазобициклооктан (ДАБЦО), полученные от

"Aldrich Co". Тщательно взвешенные ГМДИ и ФГЭ смешивали в массовом соотношении 85 : 15, после чего к жидкой смеси добавляли кристаллический ДАБЦО в количестве 0.5 мас. % от суммы основных компонентов. Смесь интенсивно перемешивали в течение 5–7 мин и вакуумировали для удаления следов воздуха. Затем композицию переносили в герметичную ампулу, состоящую из двух стекол, предварительно обработанных диметилдихлорсиланом. Отверждение композиции осуществляли медленным (0.3 град/мин) нагреванием ячейки до 393 К с последующей выдержкой в течение 3 ч при этой температуре. В таких условиях преимущественно протекает реакция тримеризации ГМДИ с образованием сетчатой структуры полиизоцианурата (образец С-1).



Далее композицию доотверждали путем плавного повышения температуры до 493 К с последующей выдержкой в течение 2 ч. При повышенной температуре кроме реакции тримеризации ГМДИ начинается взаимодействие изоцианатных и эпоксидных групп с формированием оксазолидоновых концевых гетероциклов [5, 6, 19–21] (образец С-2). Исходное соотношение ГМДИ : ФГЭ предполагает реализацию структуры, в которой соотношение изоциануратных и оксазолидоновых гетероциклов при-

близительной соответствует 3 : 1, при допущении полного протекания всех химических реакций. Образцы представляли собой прозрачные пленки толщиной 0.15–0.16 мм.

Техника измерений

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ осуществляли в интервале частот $10^{-1} < F < 10^5$ Гц в температурном интервале $123 < T < 493$ К по методике [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Общая характеристика релаксационного спектра

На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь для образцов С-1 и С-2 соответственно. Оба образца характеризуются проявлением нескольких релаксационных процессов (обозначение γ , β - α -релаксации) соответствующих максимумам на зависимостях $\epsilon''(F)$ и $\epsilon''(T)$. В области повышенных температур наблюдается участок резкого увеличения значений ϵ'' , соответствующий проявлению проводимости после перехода образцов в высокоэластическое состояние (σ -релаксация). Качественное сравнение релаксационных спектров позволяет выделить следующие особенности. Для образца С-1 в области низких температур и высоких частот наблюдается процесс низкой интенсивности (γ , рис. 1а), который исчезает в полностью отверженном образце (рис. 1б). Промежуточная β -релаксация в образце С-1 отличается большей шириной и неоднородностью в сравнении с образцом С-2, в котором эта релаксация имеет более четкую форму. Положение α -релаксации, отвечающей процессу размораживания сегментальной подвижности, смещается в область повышенных температур для С-2 с одновременным снижением абсолютных значений ϵ'' .

Низкотемпературные релаксационные процессы

Наличие нескольких низкотемпературных релаксационных процессов отмечалось ранее при изучении подобных систем методом термомеханического анализа [14, 15]. Путем сопоставления характеристик релаксации в эпоксидно-изоцианатных композициях различного состава [18] с результатами исследования релаксационного поведения диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) [22] было показано, что такой тип релаксации отвечает за проявление локальной подвижности диполей эпоксидного компонента системы, остающегося в свободном виде на первой стадии отверждения. Очевидно, что данный эффект проявляется и в настоящей работе, поскольку γ -релаксация исчезает при высокотемпературном доотверждении образцов. Учитывая низкую концентрацию эпоксидных групп в композиции и, как следствие, невысокую интенсивность этой ре-

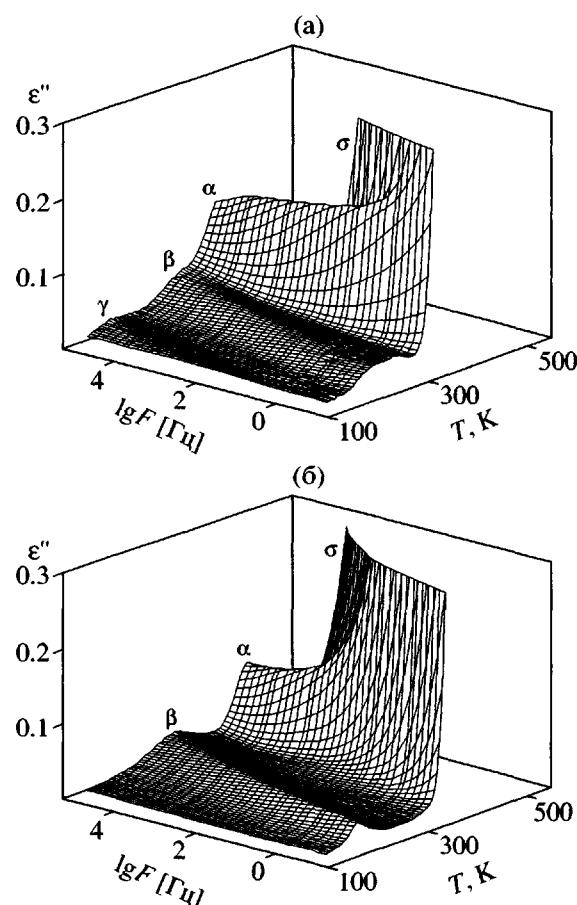


Рис. 1. Температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь для образцов С-1 (а) и С-2 (б).

лаксации в образце С-1, количественная оценка перехода в форме частотной зависимости оказывается невозможной в интервале полученных экспериментальных данных. Необходимо отметить, что подобная попытка была успешной только для образцов со сравнительно высоким содержанием эпоксидного олигомера в исходных композициях (ГМДИ : ДГЭБА = 70 : 30 и 50 : 50 [18]).

Математическую обработку экспериментальных данных в зоне β -релаксации осуществляли при помощи уравнения Гаврильяка–Негами (ГН) [23] в виде двух вариантов:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_\beta}{[1 + (i\omega\tau_{\text{ГН}})^b]^c} \quad (1)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_{\beta_1}}{1 + (i\omega\tau_{\beta_1})^{b_1}} + \frac{\Delta\epsilon_{\beta_2}}{1 + (i\omega\tau_{\beta_2})^{b_2}}, \quad (2)$$

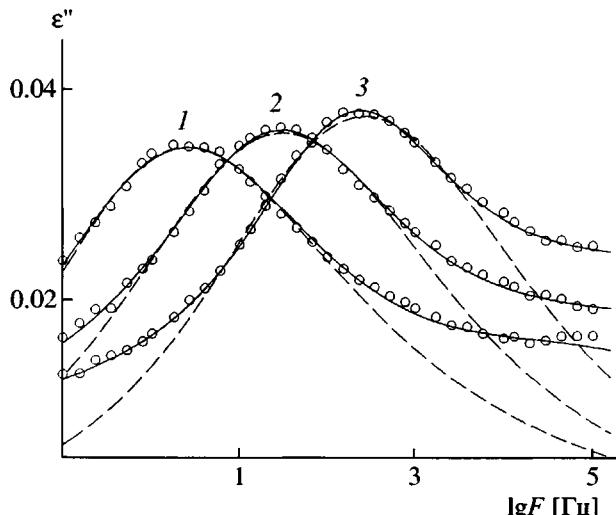


Рис. 2. Зависимость диэлектрических потерь от частоты в области β -релаксации для образца С-2. Точками показаны экспериментальные данные. Штриховая и сплошная линии соответствуют уравнениям (1) и (2). $T = 203$ (1), 218 (2) и 233 К (3).

где циклическая частота $\omega = 2\pi F$; интенсивность релаксации $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$; ϵ_0 и ϵ_∞ – значения диэлектрической постоянной при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$, τ – время, соответствующее максимуму функции распределения, b и c – параметры, характеризующие ширину и асимметричность функции распределения. Уравнение (2) представляет собой сумму двух функций, соответствующих симметричному распределению ($c_1 = c_2 = 1$). Этот прием использовался исходя из предположения, что вторичная релаксация обычно характеризуются симметричной формой. Однако можно ожидать проявления нескольких релаксационных процессов, учитывая различное строение и сопряжение диполей, способных проявлять подвижность при низких температурах.

Частотные зависимости диэлектрических потерь в зоне β -релаксации для образца С-2, а также результаты математической обработки данных с использованием уравнений (1) и (2) представлены

Таблица 1. Параметры уравнения (1) для β -релаксации образца С-2

T, K	$\Delta\epsilon_\beta$	b	c	$\tau_\beta, с$
203	0.255	0.466	0.439	3.62×10^{-1}
218	0.258	0.385	0.786	1.02×10^{-2}
233	0.260	0.383	0.824	1.08×10^{-3}

на рис. 2. Параметры уравнения (1) для нескольких температур приведены в табл. 1. Очевидно, что использование комбинации двух функций приводит к более точному совпадению с экспериментом, однако оба подхода дают приблизительно одинаковое значение времен τ_β , соответствующих ϵ''_{max} , находящихся в экспериментальном частотном окне.

Основной переход

Анализ α -релаксации осуществляли в форме частотной зависимости комплексной диэлектрической постоянной при помощи ГН-функции и слагаемого, учитывающего значение проводимости, вклад которой становится существенным по мере увеличения температуры:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_\alpha}{[1 + (i\omega\tau_\alpha)^b]^c} - i\frac{\sigma}{\epsilon_{vac}\omega^s} \quad (3)$$

Здесь σ – электрическая проводимость, ϵ_{vac} – диэлектрическая проницаемость вакуума, $s < 1$ – константа, зависящая от механизма проводимости.

На рис. 3 показаны экспериментальные значения в зоне α -релаксации для двух образцов, а также результаты подгонки в соответствии с уравнением (3), параметры которого даны в табл. 2.

Проводимость (σ -релаксация)

Резкое увеличение значений как действительной, так и мнимой части комплексной диэлектрической постоянной после перехода полимера в высокоэластическое состояние является общим эффектом для полимерных материалов, связанным с возникновением ионной проводимости вследствие размораживания сегментальной подвижности. Оценка абсолютных значений проводимости может быть осуществлена при помощи уравнения (3) (при температурах проявления α -релаксации), а также путем перевода экспериментальных данных в значения $\sigma = \epsilon''\epsilon_{vac}\omega^s$ с последующим анализом в форме полулогарифмических частотных зависимостей [24, рис. 7]. Другим приемом анализа данных в области проводимости является использование так называемого модульного формализма с переводом экспериментальных значений в действительную и мнимую часть электрического модуля [25]:

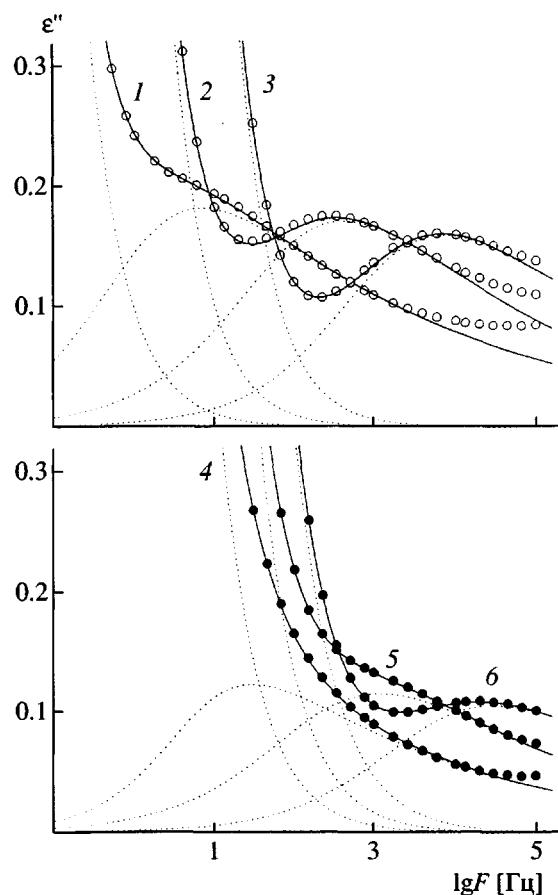


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрических потерь при 343 (1), 358 (2), 373 (3), 403 (4), 418 (5) и 433 К (6) для образцов С-1 (1–3) и С-2 (4–6) в зоне α -релаксации. Сплошные линии соответствуют уравнению (3), штриховые линии показывают вклад релаксации и проводимости.

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + iM'' \quad (4)$$

Рассмотрение зависимостей $M'(F)$ (рис. 4) позволяет охарактеризовать эффект проводимости как релаксационный процесс с использованием

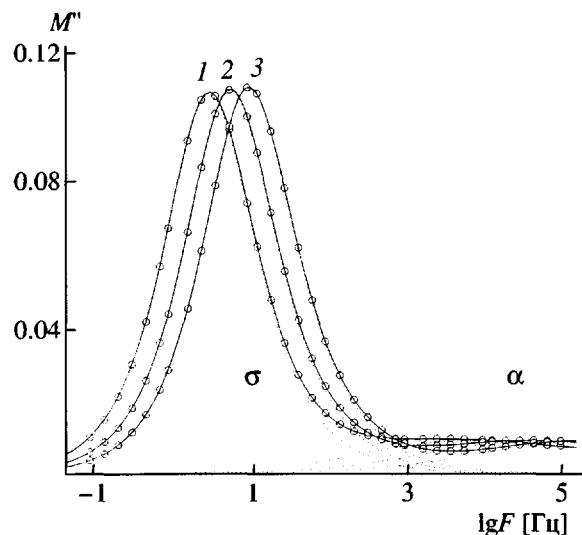


Рис. 4. Зависимость M'' от частоты для образца С-2. Сплошные линии получены по уравнению (4), пунктирные линии показывают вклад σ - и α -релаксации. $T = 423$ (1), 433 (2) и 443 К (3).

комбинации двух ГН-функций при температурах, близких к α -релаксации, или одной ГН-функции (при повышенных температурах). Определяемое таким образом время релаксации τ_α , соответствующее позиции максимума, имеет физический смысл центрального времени функции распределения перескока носителей ионов, обеспечивающих реализацию проводимости. Параметры ГН-функции для σ -релаксации представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Современный подход к анализу данных диэлектрической релаксационной спектроскопии сводится к оценке следующих параметров: формы функции распределения (параметры b и c в уравнении Гаврильяк–Негами); интенсивности релаксации $\Delta\epsilon$; скорости релаксации, определяющейся

Таблица 2. Параметры уравнения (3) для α -релаксации образцов

Образец	$T, \text{К}$	$\Delta\epsilon_\alpha$	b	c	$\tau_\alpha, \text{с}$	$\sigma_{\epsilon''} \times 10^{11}, \text{С/м}$	$\delta_{\epsilon''}$
C-1	343	1.365	0.605	0.260	1.80×10^{-1}	0.472	0.894
	358	1.285	0.606	0.254	3.33×10^{-3}	5.45	0.891
	373	1.133	0.590	0.300	1.46×10^{-4}	34.3	0.896
C-2	403	0.850	0.672	0.264	4.47×10^{-2}	13.9	0.903
	418	0.813	0.510	0.395	7.66×10^{-4}	36.4	0.892
	433	0.690	0.500	0.519	2.45×10^{-5}	71.5	0.856

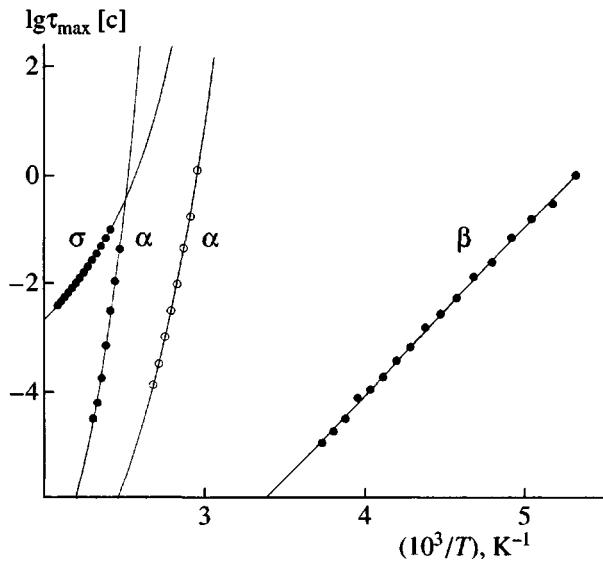


Рис. 5. Карта σ - α - и β -релаксационных процессов. Темные и светлые точки – значения для образцов С-2 и С-1 соответственно. Сплошные линии соответствуют расчетным зависимостям.

значениями времени релаксации и их температурными зависимостями [26].

Низкотемпературные релаксационные процессы

Как отмечалось выше, процесс доотверждения приводит к очевидному упрощению низкотемпературной части релаксационного спектра. Очевидно, что химическое взаимодействие ФГЭ с изоцианатными группами, а также увеличение завершенности реакции тримеризации ГМДИ сопровождается исчезновением исходных функциональных групп мономеров, и как следствие, диполей, обладающих максимальной подвижностью. В этом отношении наблюдаемое упрощение спектра коррелирует с результатами, полученными как для подобной системы [18], так и для других термореактивных систем [27–29].

Анализ данных β -релаксации для образца С-2 свидетельствует о том, что с повышением температуры интенсивность этой релаксации слабо увеличивается (рост абсолютных значений ϵ'' в области максимума (рис. 2) и увеличение $\Delta\epsilon$ (табл. 1). Такое поведение обычно для большинства аморфных полимеров, поскольку с повышением температуры должно возрастать как число диполей, отвечающих за проявление вторичной релаксации, так и флюктуация угловых векторов по-

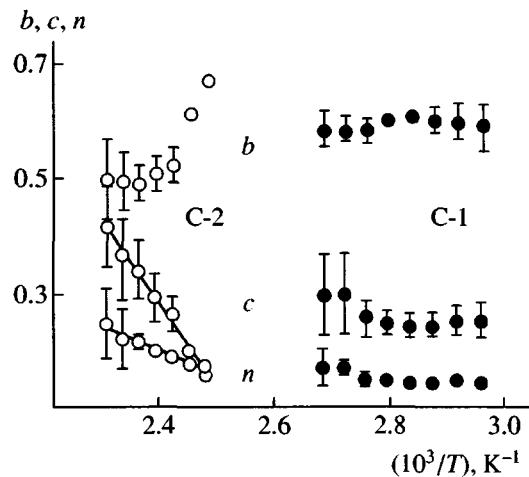


Рис. 6. Параметры уравнения Гаврильяка–Негами и $n = bc$ в зависимости от обратной температуры.

добных диполей [26]. Влияние концевых оксазолидонов на интенсивность вторичной релаксации можно проследить путем сравнения абсолютных значений ϵ'' при одинаковых температурах и значениями для этого перехода в полимерных сетках с переменным содержанием гетероциклов [18], а также с системой изоциануратной структуры, но с переменной плотностью сшивки [17]. Такой прием позволяет сделать следующий вывод: наличие пятичленных гетероциклов в форме однолучевых привесок к сетчатой структуре приводит к уменьшению интенсивности вторичного перехода в сравнении с ситуацией, когда оксазолидо-

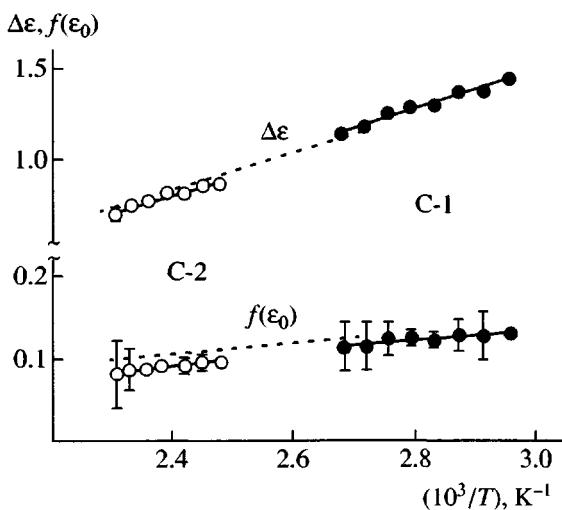


Рис. 7. Интенсивность релаксации и $f(\epsilon_0)$ как функция от обратной температуры в зоне α -релаксации.

ны выполняют роль соединительных мостиков между изоциануратами. Однако интенсивность этого перехода оказывается больше, если сравнивать поведение этого параметра с полиизоциануратами с меньшей плотностью сшивки. Такой результат подтверждает наше предположение, что увеличение числа сшивок в системе должно препятствовать реализации плотной упаковки фрагментов структуры, отвечающих за проявление локальной подвижности диполей в стеклообразном состоянии [17]. Очевидно, что оксазолидоны, присоединенные только одной связью к изоциануратной матрице, позволяют реализоваться этой упаковке в большей степени, чем в случае двухлучевого присоединения, но частично препятствуют реализации максимальной упаковки, достигаемой снижением плотности сшивки.

Как и ожидалось, температурная зависимость времени β -релаксации описывается уравнением Аррениуса (рис. 5)

$$\tau_{\beta} = \tau_{\beta_{\infty}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\beta}}{RT}\right), \quad (5)$$

где энергия активации β -релаксации ΔE_{β} (58.8 кДж/моль); $\tau_{\beta_{\infty}}$ – предэкспоненциальный множитель, имеющий смысл времени релаксации при $T \rightarrow \infty$, равный 1.73×10^{-17} с.

Определенные абсолютные значения энергии активации практически полностью совпадают с соответствующими значениями для чистого полиизоцианурата ГМДИ (58.3 кДж/моль [17]), и в полиизоцианурат-оксазолидонах с переменным содержанием гетероциклов (59.3 ± 1.5 [18]). Это означает, что способ присоединения оксазолидонов существенно не влияет на величину энергетического барьера реализации локальных движений в подобных системах.

α -Релаксация

Эффект дотверждения проявляется в значительном смещении основного перехода в область повышенных температур (рис. 3). Такое поведение является естественным отражением как углубления реакций тримеризации ГМДИ, так и встраивания фенилглицидилового эфира в струк-

Таблица 3. Параметры σ -релаксации для образца С-2

T, K	ΔM_{σ}	b	c	$\tau_{\sigma} \times 10^2, \text{с}$	M_{∞}
423	0.272	0.900	0.932	5.093	0.352
433	0.277	0.899	0.912	2.819	0.361
443	0.283	0.899	0.885	1.687	0.369

туру изоциануратной сетки, поскольку в образце С-1 он может выполнять роль пластификатора. При этом влияние проводимости на общий вид зависимости $\epsilon''(F)$ становится более сильным.

Параметры b и c в уравнении Гаврильяка–Негами обычно рассматривались как эмпирические константы. Однако недавно была предложена теория [30], согласно которой абсолютные значения этих параметров могут интерпретироваться с точки зрения крупномасштабных (межмолекулярных) и мелкомасштабных (внутримолекулярных) взаимодействий. О характере первого типа взаимодействий можно судить непосредственно из значений $b < 1$, тогда как второму типу соответствует произведение $n = bc < 0.5$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости параметров уравнения (3) для обоих образцов. Отличительная особенность образца С-1 заключается в очень незначительной температурной зависимости параметров на фоне существенного изменения абсолютных значений по мере увеличения температуры для образца С-2. Очевидно, что несовершенная химическая структура полиизоцианурата, а также наличие низкомолекулярного ФГЭ в структуре С-1 нивелируют влияние температуры на значения параметров в фиксируемом интервале температур. В случае более совершенной с химической точки зрения структуры изменение параметров отвечает общей тенденции к уменьшению b и увеличению параметра n с повышением температуры. Сравнение абсолютных значений свидетельствует о том, что для недоотверженного образца уровень внутримолекулярных взаимодействий более высокий (меньшие значения n для С-1), тогда как по мере завершенности химических процессов уровень широкомасштабных взаимодействий возрастает (меньшие значения b для С-2).

Интенсивность α -релаксации оценивали, сравнивая температурные зависимости параметра ΔE ,

Таблица 4. Константы уравнения (7) и параметры хрупкости

Образец	Релаксация	$\lg \tau$ [с]	B, K^{-1}	T_0, K	D	T^*, K	$F_{1/2}$	m
C-1	α	-14	2936	247.3	11.9	327.0	0.608	151.1
C-2	α	-14	2579	314.9	8.2	384.9	0.692	202.6
C-2	σ	-4.90	1076	293.2	3.7	-	-	-

а также в координатах уравнения Фрелиха–Кирквуда [31]:

$$f(\varepsilon_0) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi\rho N_A g\mu^2}{9kTM} \quad (6)$$

Здесь ρ – плотность, μ и M – дипольный момент и ММ релаксирующей единицы, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, g – фактор, учитывающий локальное статистическое взаимодействие диполей.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 7, демонстрируют удовлетворительное соответствие с уравнением (6). Заслуживает внимания то обстоятельство, что эффект дотверждения приводит лишь к незначительному снижению уровня абсолютных значений $\Delta\varepsilon$ и $f(\varepsilon_0)$ для образца С-2 по сравнению с экстраполяцией на температурный интервал этой релаксации для образца С-1.

Математическую обработку температурной зависимости времен релаксации проводили в соответствии с уравнением Фогеля–Фулчера–Таманна (рис. 5)

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (7)$$

где τ_0 , B , T_0 – характеристические константы. С целью сокращения количества подгоночных параметров значения $\lg(\tau_0)$ принимали равными -14 [32].

Кроме значений, непосредственно определяемых процедурой подгонки, были рассчитаны параметры, характеризующие α -релаксацию с точки зрения концепции “хрупкого и сильного” стеклования. “Хрупкость” перехода может быть рассмотрена путем анализа нескольких параметров, определяемых уравнением Фогеля–Фулчера–Таманна, а именно: значением $D = B/T_0$; параметром $m = BT^*/(T^* - T)^2$, где T^* – температура, со-

ответствующая $\tau_\alpha = 10^2$ с [33], а также величиной $F_{1/2} = (2T^*/T_{1/2}) - 1$, где $T_{1/2}$ – температура, при которой $\tau_\alpha = 10^{-6}$ с [34]. Константы уравнения (7) и рассчитанные значения параметров хрупкости представлены в табл. 4.

Эффект дотверждения и присоединения ФГЭ к матрице полиизоцианурата сопровождается закономерным увеличением характеристических температур T_0 и T^* при одновременном уменьшении параметра B . Как следствие, все параметры, характеризующие стеклование свидетельствуют о росте “хрупкости” α -релаксации. Этот эффект полностью согласуется с результатами [16], указывающими на то, что возрастание плотности сшивки ведет к закономерному увеличению “хрупкости” стеклования. Анализ абсолютных значений параметров позволяет сделать такой вывод: присутствие ароматических фрагментов ФГЭ способствует увеличению параметров хрупкости в сравнении с чистым полиизоциануратом ГМДИ, т.е. является дополнительным эффектом усиления хрупкости ($m = 203$ и 174 , $F_{1/2} = 0.692$ и 0.650).

Проводимость

Уменьшение проводимости в процессе формирования сетчатых структур (табл. 2) может быть следствием нескольких процессов, а именно, уменьшением доли полярных функциональных групп, а также снижением уровня сегментальной подвижности в процессе реакции. Сравнение абсолютных значений свидетельствует о том, что монофункциональный эпоксид приводит к формированию сетки с более высокими значениями проводимости в сравнении с бифункциональным (3.64×10^{-10} и 2.45×10^{-12} С/м для образца ГМДИ : ДГЭБА = 90 : 10 [18] при 418 К). Этот эффект может быть связан с очевидным уменьшением подвижности в случае образования мостиковых структур по сравнению с однолучевым присоединением.

С точки зрения формы σ -релаксация является относительно симметричным и нешироким процессом, так как параметры b и c ненамного меньше единицы (табл. 3). Заслуживает внимания то обстоятельство, что температурная зависимость времени σ -релаксации, хотя и описывается уравнением Фогеля–Фулчера–Таманна, оказывается очень сильно искривленной (рис. 5, табл. 4). Более того, экстраполяция к значению $\tau_\sigma = 10^2$ с (что соответствует T^* для α -релаксации) предсказывает возникновение проводимости даже при более низких температурах, чем температура стеклования; это несколько отличается от поведения полиизоциануратных сеток с переменной плотностью сшивки, в которых зарождение проводимости и основного перехода предсказывалось практически при одинаковых значениях T_0 [24].

ВЫВОДЫ

В рамках расширения представлений о природе множественности переходов в полимерах сетчатого строения изучен релаксационный спектр полиизоцианурата гексаметилендиизоцианата с концевыми оксазолидоновыми циклами. Установлено, что наиболее низкотемпературный процесс (γ -релаксация) проявляется только в случае, когда эпоксидный компонент (фенилглицидиловый эфир) находится в несвязанном состоянии. Исчертание функциональных групп мономеров в результате высокотемпературной выдержки сопровождается сокращением количества переходов и их локализацией в частотном или температурном представлении. Эффект дотверждения приводит к смещению α и σ -релаксации в область повышенных температур. При этом наличие концевых оксазолидоновых гетероциклов проявляется в усилении нелинейности температурной зависимости времени α -релаксации в рамках концепции “хрупкого–сильного” стеклования по сравнению с чистым полиизоциануратом.

Авторы выражают признательность руководителю группы макромолекулярной физики Института структуры материи (Мадрид, Испанская академия наук) доктору Тиберио Эзкуэрра за помощь в проведении измерений и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Панкратов В.А., Погосян Г.М., Заплишний В.Н., Мацоян С.Г. Политриазины. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
3. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
4. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
5. Caille D., Pascault J.P., Tighzert L. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P.23.
6. Senger J.S., Yilgor I., McGrath J.E., Patsia R.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 2. P. 373.
7. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
8. Козак Н.В., Низельский Ю.Н. // Композиционные полимерные материалы. 1996. № 57. С. 3.
9. Постникова В.А., Спирин Ю.Л., Благонравова А.А. // Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1975.
10. Френкель Ц.М., Панкратов В.А., Коршак В.В., Виноградова С.В. // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 26. С. 79.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Панкратов В.А., Аскадский А.А., Френкель Ц.М., Ларина Л.Ф., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1244.
12. Kordomenes P.J., Kresta J.E. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2077.
13. Kordomenes P.J., Kresta J.E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1434.
14. Kinjo N., Numata Sh., Koyama T., Katsuya Y. // Polym. J. 1982. V. 14. № 6. P. 505.
15. Kinjo N., Numata Sh., Koyama T., Narahara T. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 5. P. 1729.
16. Kramarenko V.Yu., Ezquerra T.A., Sics I., Balta-Calleja F.J., Privalko V.P. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 1. P. 447.
17. Kramarenko V.Yu., Ezquerra T.A., Privalko V.P. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 5. P. 051802-1.
18. Kramarenko V. Yu., Ezquerra T.A., Balta-Calleja F.J., Privalko V.P. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 20. P. 5021.

19. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Feinleib A.M. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 247.
20. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu. // J. Polym. Eng. 1994. V. 13. № 3. P. 223.
21. Привалко В.П., Крамаренко В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 121.
22. Casalini R., Livi A., Rolla P.A., Lucchesi M., Fioretto D. // Phys. Rev. B. 1997-II. V. 56. № 6. P. 3016.
23. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
24. Kramarenko V.Yu., Ezquerro T.A., Privalko V.P. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 3. P. 031801-1.
25. Macedo P.B., Moynihan C.T., Bose R. // Phys. Chem. Glasses. 1972. V. 13. № 6. P. 171.
26. Schonhals A. // Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Fundamentals and Applications / Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: Am. Chem. Soc., 1997. Ch. 3.
27. Mangion M.B.M., Johari G.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. № 4. P. 437.
28. Parthun M.G., Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 17. P. 7611.
29. Tabellout M., Randrianantoandro H., Emery J.R., Durand D., Hayward D., Pethrick R.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 24. P. 4547.
30. Schonhals A., Schlosser E. // Colloid Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 125.
31. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Bristol: Adam Hilger, 1977.
32. Angell C.A. // Polymer. 1997. V. 38. № 26. P. 6261.
33. Bohmer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek D.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 4201.
34. Richert R., Angell C.A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 21. P. 9016.

Relaxation Spectrum of Polyisocyanurate with Terminal Oxazolidone Groups

V. Yu. Kramarenko* and V. P. Privalko**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute,"
ul. Frunze 21, Kharkiv, 61002 Ukraine

**Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

Abstract—The characteristics of relaxation transitions in polyisocyanurate based on hexamethylene diisocyanate with terminal oxazolidone groups are studied using the method of dielectric relaxation spectroscopy in the 10^{-1} to 10^5 Hz frequency range and in the 123 to 493 K temperature range. The relaxation spectrum is shown to be simplified as the chemical reactions reach a deeper degree of completion. The β - and α -relaxation and conductivity parameters are analyzed using the Havriliak–Negami equation in various combinations. The effect of terminal oxazolidones is considered by comparing the results with the behavior of isocyanurate networks with a varying crosslink density and different ratios of heterocycles.