

УДК 541(64+127):542.954

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ МОНОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ

© 2006 г. В. Ю. Крамаренко\*, С. М. Dudkin\*\*, И. Alig\*\*, В. П. Привалко

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

\*\*Deutsches Kunststoff-Institut,  
Schlossgartenstrasse 6, 64289, Darmstadt, Germany

Поступила в редакцию 07.03.2006 г.

Принята в печать 31.05.2006 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической релаксационной спектроскопии исследована кинетика изотермической циклотримеризации бифункционального гексаметилендиизоцианата и трехфункционального изоцианурата в присутствии гексабутилдистанумоксида в качестве катализатора. Показано, что рост температуры стеклования в процессе отверждения трехфункционального мономера удовлетворительно описывается в рамках кинетики равновесной реакции первого порядка. Эволюция диэлектрических параметров одинакова для обоих образцов, но характеризуется сдвигом по временной шкале вследствие различной удельной концентрации изоцианатных групп в исходных мономерах. При одинаковой концентрации катализатора тримеризация гексаметилендиизоцианата протекает быстрее по сравнению с изоциануратом. Для предельно отверженных систем этот эффект проявляется в форме небольшого увеличения температуры стеклования и модуля сдвига в высокоэластическом состоянии, а также в изменении температурного интервала  $\alpha$ -релаксации.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики формирования полимерных сеток обычно преследует несколько задач как практического, так и фундаментального характера. С одной стороны, зная кинетические закономерности, можно избежать преждевременного гелеобразования, сопровождающегося потерей текучести и растворимости на стадии синтеза олигомеров или промежуточных продуктов. С другой стороны, анализ эволюции различных параметров в условиях гелеобразования дает возможность прогнозировать структурные изменения при формировании изделий (покрытия, клеи, заливочные компаунды и т.п.), и, как следствие, решать задачи направленного регулирования свойств подобных систем.

Явление гелеобразования ограничивает применение методов аналитической химии, основанных на переводе анализируемой пробы в раствор. Поэтому кинетику при формировании трехмер-

ных структур изучают с помощью методов, позволяющих непрерывно следить за определенной физической характеристикой, независимо от консистенции системы. К такому методу относится метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС), отличающийся от ранних попыток использования одного из диэлектрических параметров в качестве метода наблюдения за протеканием химических реакций [1], автоматизированными измерениями в широком диапазоне частот и температур.

Основное развитие метода ДРС применительно к изучению кинетики образования полимерных сеток осуществлялось преимущественно при исследовании композиций на эпоксидной основе [2–6]. Подходы к интерпретации данных ДРС при изучении кинетики отверждения, перспективы и возможности этого метода обсуждались в работах [7, 8].

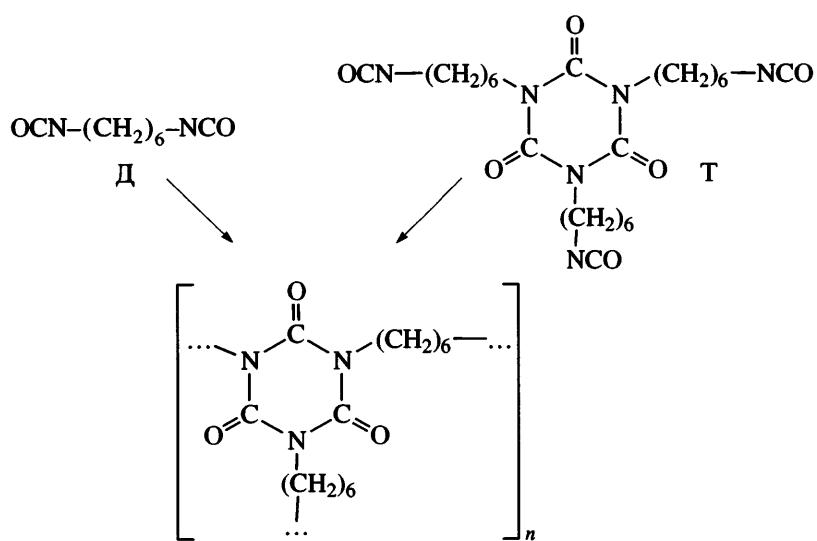
В последние годы метод ДРС использовали для изучения процессов образования различных термореактивных материалов, в частности, при

E-mail: kramarenko@online.kharkiv.com (Крамаренко Виктор Юрьевич).

исследовании композиций на основе акрилатов [9, 10], полиуретанов [11], а также при формировании взаимопроникающих полимерных сеток [12–14]. Оригинальный подход, позволяющий описывать протекающие при трехмерной полимеризации процессы и основанный на анализе диэлектрических измерений низкомолекулярных соединений, строение которых моделирует структуру формирующейся стеки, развит в работах [15, 16].

Цель настоящей работы – изучение возможности применения метода ДРС для исследования кинетики реакции циклотримеризации изоцианатов. При выборе этого метода мы руководствовались данными ДРС для предельно отверженных систем подобного строения [17–19]. Объектами исследования служили бифункциональный гексаметилендиизоцианат (**ГМДИ**, образец **Д**) и трифункциональный изоцианурат на его основе (образец **Т**, схема). Поскольку в результате цикло-

тримеризации изоцианатных групп в обоих случаях должен образовываться соответствующий изоцианурат, можно ожидать получения идентичной структуры для продуктов отверждения, что позволяет оценить влияние исходного строения мономеров на кинетику формирования и свойства предельно отверженных систем. На наш взгляд, данная система должна хорошо соответствовать одному из постулатов Флори о статистическом характере трехмерной полимеризации, поскольку реакционная способность изоцианатных групп в обоих исходных образцах должна быть приблизительно равной, вследствие наличия алифатического гексаметиленового радикала между изоцианатными группами. Таким образом, тример ГМДИ можно рассматривать как химически стабильный промежуточный продукт тримеризации, характеризующийся двукратным уменьшением концентрации изоцианатных групп по сравнению с ГМДИ:



С целью упрощения состава исходной композиции в качестве катализатора использовали гексабутилдистанумоксид, который хотя и является сравнительно слабым катализатором тримеризации [20], но обладает хорошей селективностью, как было установлено методом ГПХ [21]. Также мы принимали во внимание данные работы [21, 22], согласно которым блоч-

ная тримеризация ГМДИ в присутствии гексабутилдистанумоксида подчиняется простому кинетическому закону (реакция первого порядка) в отличие от использования весьма активной катализитической пары эпоксид–третичный амин, применение которой требует более сложных математических приемов описания кинетики [23, 24].

Для оценки влияния строения мономеров на протекание процесса также использовались некоторые результаты, характеризующие свойства предельно отверженных систем [25].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление и отверждение композиций*

Химически чистые ГМДИ, гексабутилдистанумоксид, а также изоцианурат ГМДИ получали от "Aldrich Co" и "Bayer" соответственно. Композиции готовили смешением мономеров с катализатором (2 мас. %) путем интенсивного перемешивания в течение 5–6 мин и последующего вакуумирования для удаления следов воздуха. Отверждение образцов при изучении кинетики осуществляли в изотермических условиях (373 К). Для достижения максимальной степени завершенности реакции тримеризации впоследствии применяли медленное нагревание блоков до 473 и 493 К для образца Д и Т соответственно и выдержкой в течение 3 ч [17–19, 25].

### *Техника измерений*

Метод ДСК использовали для анализа временной зависимости температуры стеклования  $T_{gi}$  в ходе изотермической выдержки изоцианурата ГМДИ. С целью получения как можно большего количества экспериментальных значений параллельно исследовали образцы трех композиций, приготовленных с интервалом 4 ч. Значения  $T_{gi}$ , а также параметры стеклования исходного изоцианурата ГМДИ и предельно отверженных образцов определяли с использованием калориметра "Perkin-Elmer DSC-7". Скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Методом ДРС изучали временные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости, а также значения действительной части комплексной проводимости  $\sigma'$  для обоих образцов при 373 К. Приготовленную композицию в количестве 10 мл переносили в специальную стеклянную ампулу, в которую затем погружали конденсатор, выполненный в форме каскада 12 параллельных, покрытых золотом пластин. Измерения осуществляли в течение 48 ч в частотном диапазоне  $F = 1\text{--}10^6$  Гц при помощи компьютерно-управляемой системы, состоящей из анализатора импеданса/фазы "Solatron SI

1260" и широкополосного диэлектрического конвертера "Novocontrol BDC".

Плотность предельно отверженных образцов  $\rho^{295}$  находили методом гидростатического взвешивания при 295 К.

Метод динамического механического анализа использовали для определения температурной зависимости действительной  $G'$ , мнимой  $G''$  части модуля сдвига и тангенса механических потерь ( $\tan \delta = G''/G'$ ) в интервале 140–470 К при постоянной частоте 1 Гц и скорости нагревания 2 град/мин по методике [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Эволюция температуры стеклования*

В отличие от бифункционального ГМДИ, кристаллизующегося при охлаждении, изоцианурат ГМДИ переходит в стеклообразное состояние при низких температурах со следующими параметрами, определяемыми методом ДСК: температура стеклования  $T_{g0} = 198.6$  К, скачок теплоемкости при стекловании  $\Delta C_{p0} = 0.414$  Дж/гК. Это обстоятельство позволяет изучить изменение температуры стеклования  $T_{gi}$  от времени  $t_i$  во всем интервале степени завершенности реакции  $\alpha_i$ . Изменение температуры стеклования во времени при 373 К показано на рис. 1.

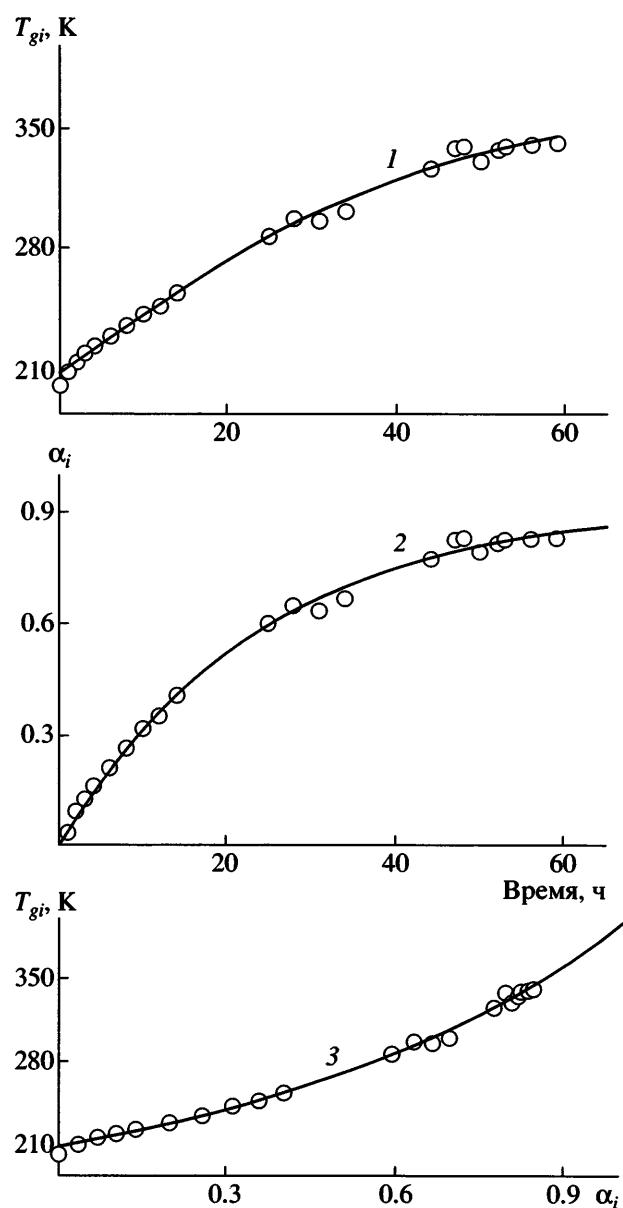
Полученную зависимость анализировали с помощью уравнения ДиБенедетто, которое ранее применяли для изучения кинетики формирования полимерных сеток на эпоксидной основе [26] и реакции тримеризации дицианатов [27]

$$T_{gi} = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha_i}{1 - (1 - \lambda)\alpha_i}, \quad (1)$$

где  $T_{g\infty}$  – максимальное значение температуры стеклования для предельно отверженного образца;  $\lambda$  – параметр, определяемый отношением скачков теплоемкости предельно отверженного и исходного образцов, равен  $\Delta C_{p\infty}/\Delta C_{p0} = 0.46$ .

Преобразование уравнения (1) позволяет рассчитать величину  $\alpha_i$  из экспериментально определенных значений  $T_{gi}$ :

$$\alpha_i = \left[ \lambda \frac{T_{g\infty} - T_{gi}}{T_{gi} - T_{g0}} + 1 \right]^{-1} \quad (2)$$



**Рис. 1.** Зависимость температуры стеклования (1) и степени завершенности реакции (2) от продолжительности отверждения изоцианурата ГМДИ при 373 К. Сплошные линии соответствуют рассчитанным зависимостям в соответствии с уравнением (5). Кривая 3 – зависимость температуры стеклования от степени завершенности реакции в рамках уравнения ДиБенедетто.

Одновременно степень завершенности реакции можно представить в координатах реакции первого порядка согласно работам [21, 22]:

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k\tau_i), \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{ч}^{-1}$ .

Следует отметить, что наблюдаемый вид зависимости температуры стеклования от продолжительности реакции (рис. 1) не демонстрирует тенденции превышения температуры отверждения (373 К). Иными словами, независимо от времени выдержки конверсия изоцианатных групп в экспериментальных условиях не достигает 100%, поскольку температура стеклования предельно отверженных систем, полученных при повышенных температурах, оказывается больше 373 К (389.5 и 405.5 образцов Т и Д соответственно [25]). Такое поведение системы можно представить в форме кинетики равновесных процессов, когда при длительном отверждении завершенность реакции стремится не к единице, а к некоторому предельному значению  $\alpha_i \rightarrow \alpha_{\max} < 1$  и описывается следующим образом:

$$\alpha_i = \alpha_{\max}(1 - \exp(-k\tau_i)) \quad (4)$$

Преобразование уравнений (1) и (4) дает выражение, предсказывающее рост температуры стеклования от продолжительности реакции:

$$T_{gi} = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha_{\max}(1 - \exp(-k\tau_i))}{1 - (1 - \lambda)\alpha_{\max}(1 - \exp(-k\tau_i))} \quad (5)$$

Оно содержит только два неизвестных параметра  $\alpha_{\max}$  и  $k$ , которые могут быть определены подгонкой в рамках нелинейной регрессии в прямых экспериментальных координатах  $T_{gi}(\tau_i)$ . Однако такой прием может быть использован только при полной уверенности в истинности значений температур стеклования  $T_{g0}$  и  $T_{g\infty}$ . Как отмечалось ранее, при изотермическом исследовании некаталитической тримеризации дицианатов методом ДСК [27] предельно достижимое значение температуры стеклования может не соответствовать полному протеканию всех реакций вследствие перехода процесса в диффузионно-контролируемую область. Этот же эффект предсказывается статистической моделью сетчатого полимера, согласно которой ~5% функциональных групп не могут быть реализованы (вследствие топологических ограничений) при формировании густосетчатых полимеров [28].

В настоящей работе были использованы различные варианты подгонки, при которой переменными оставались все пять параметров, как и при использовании фиксированных значений некоторых из них. Установлено, что такое варьиро-

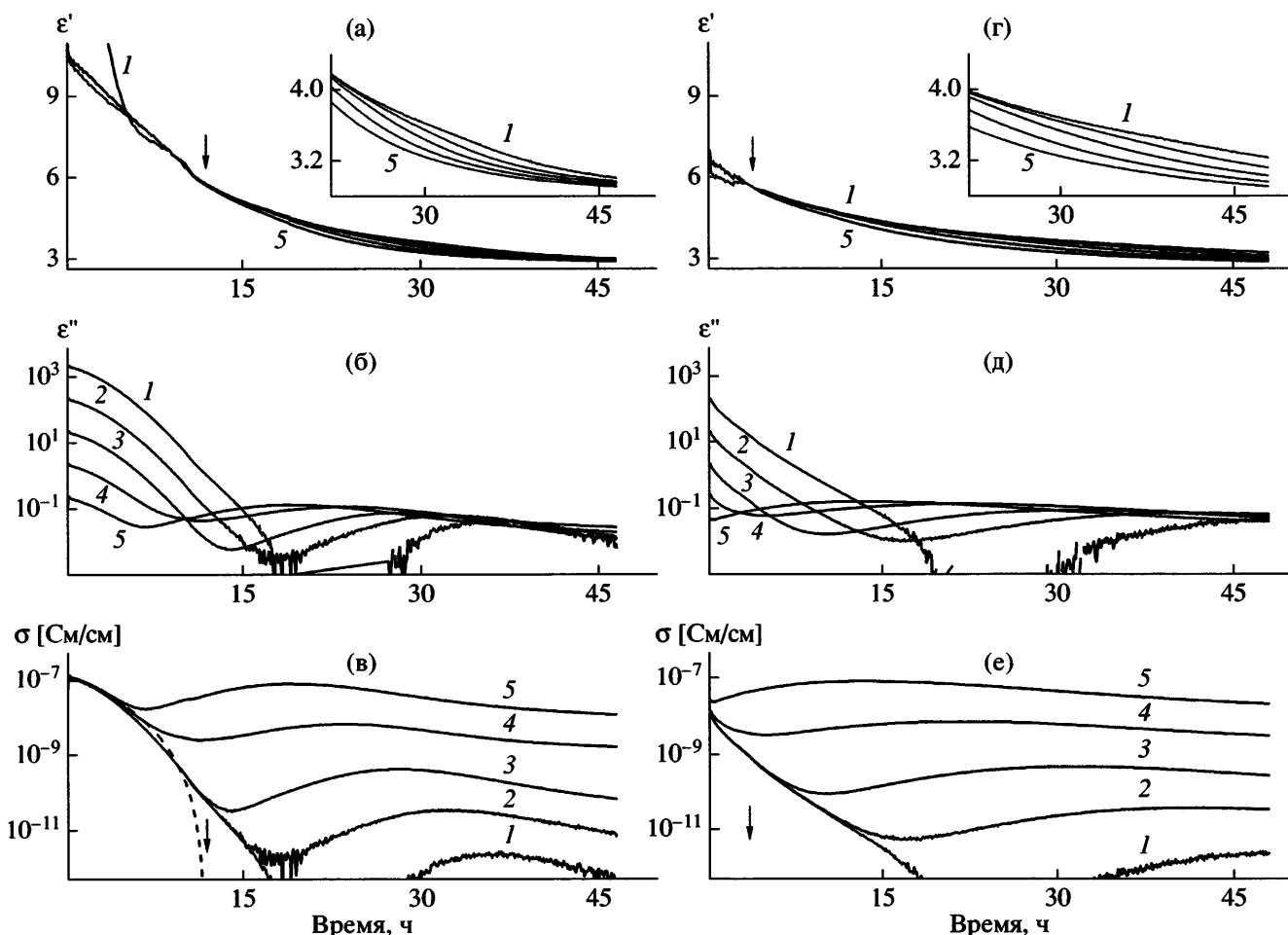


Рис. 2. Зависимость  $\epsilon'$  (а, г),  $\epsilon''$  (б, д) и  $\sigma$  (в, е) от времени отверждения при 373 К для образцов Д (а–в) и Т (г–е).  $F = 10^2$  (1),  $10^3$  (2),  $10^4$  (3),  $10^5$  (4) и  $10^6$  Гц (5). Стрелками показано время потери текучести композиций. На вставках – увеличенный участок рис. а и г.

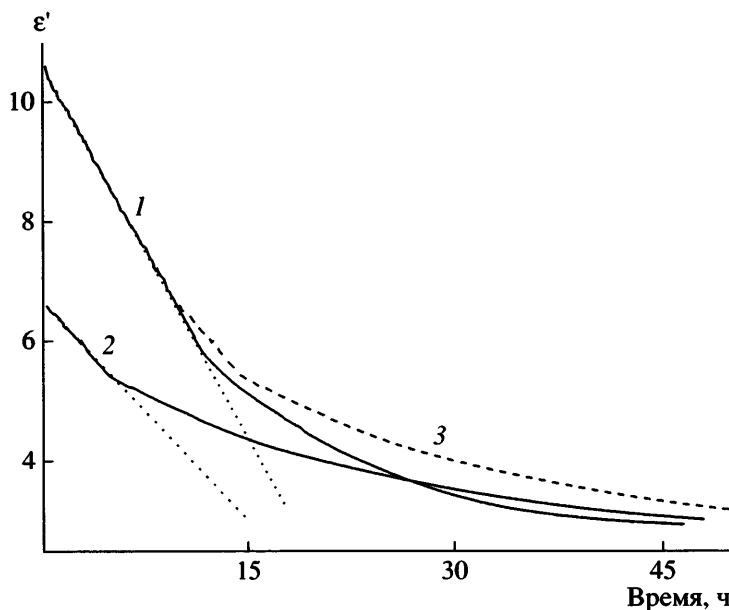
вание приводит к незначительному изменению определяемых параметров в следующих пределах:  $T_{g0} = 204.8\text{--}205.7$  К,  $T_{g\infty} = 395.3\text{--}405.9$  К,  $\alpha_{\max} = 0.930\text{--}0.949$ ,  $\lambda = 0.500\text{--}0.668$ ,  $k = (3.237 \times 10^{-2})\text{--}(4.075 \times 10^{-2})$  ч<sup>-1</sup>. Качество подгонки, один из примеров которой показан на рис. 1, во всех случаях оказывается хорошим.

Полученные значения параметров не противоречат предложенной модели, поскольку отклонение расчетных величин оказывается небольшим по сравнению с параметрами, найденными экспериментально. Определенное значение константы скорости отверждения позволяет рассчитать теоретическое значение времени, при котором концентрация изоцианатных групп в образце Д должна уменьшиться вдвое. Очевидно, что такая концентрация соответствует гипотетически количественному превращению ГМДИ в

соответствующий изоцианурат. Время полупревращения ( $\tau_{1/2} = -1/k \ln 1/2$ ) составляет 17–21.4 ч в зависимости от используемого значения  $k$ , что в 2 раза превышает  $\tau_{1/2} = 9.6$  ч, если воспользоваться для расчета величиной константы скорости тримеризации ГМДИ, полученной в работе [22].

#### Эволюция диэлектрических характеристик

На рис. 2 показаны зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также электрической проводимости от времени выдержки для образцов Д и Т при 373 К. Общий вид изменений, наблюдавшихся в анализируемых спектрах, является аналогичным и для других систем, переходящих в трехмерное состояние при отверждении [2–6, 9–16]. Параметр  $\epsilon'$  монотонно снижается с увеличением времени вы-



**Рис. 3.** Зависимость  $\epsilon'$  от продолжительности отверждения при частоте  $10^4$  Гц для образцов Д (1) и Т (2). Кривая 3 получена смещением экспериментальных значений для образца Т по временной шкале на 9.7 ч. Пунктирные линии – зависимости, соответствующие уравнению (7).

держки, тогда как зависимости  $\epsilon''(\tau)$  и  $\sigma'(\tau)$  характеризуются наличием экстремумов, положение которых зависит от частоты измерений и является проявлением растущего значения температуры стеклования.

Закономерное снижение значений диэлектрической проницаемости в процессе изотермического отверждения может быть объяснено в рамках анализа уравнения Фрелиха–Кирквуда [1]

$$f(\epsilon_0) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi\rho N_A}{9kTM} g\mu^2 \quad (6)$$

Здесь  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  – значения диэлектрической проницаемости при  $F \rightarrow 0$  и  $F \rightarrow \infty$  соответственно;  $\rho$  – плотность;  $\mu$  и  $M$  – дипольный момент и ММ релаксирующей единицы;  $N_A$  – число Авогадро;  $k$  – постоянная Больцмана;  $g$  – фактор, учитывающий локальное статистическое взаимодействие диполей.

Переход реакционной массы из жидкого состояния в гель и рост температуры стеклования выше 293 К сопровождается естественным увеличением плотности, что соответствует уменьшению удельного объема на 16 и 6% для образцов Д и Т соответственно. Однако наблюдаемое снижение  $\epsilon'$  в процессе полимеризации означает, что

эффект уплотнения структуры вследствие химических превращений компенсируется более сильным снижением вклада  $g\mu^2$  из-за исчезновения диполей исходных групп NCO и образования новых диполей в структуре изоциануратов. Одновременно меняется эффективность взаимодействия между диполями вследствие снижения сегментальной подвижности, что проявляется в уменьшении диэлектрической проницаемости.

Пока реакционная масса находится в жидком состоянии, временная зависимость  $\epsilon'$ , во-первых, практически не зависит от частоты (рис. 2а, 2г), а во-вторых, может быть описана уравнением прямой (рис. 3) в координатах

$$\epsilon' = \epsilon'_0 - k_\epsilon \tau \quad (7)$$

Параметр  $\epsilon'_0$  отвечает значениям диэлектрической проницаемости исходных композиций, а угловой коэффициент  $k_\epsilon$  может рассматриваться как параметр, пропорциональный константе скорости тримеризации (табл. 1). Решение этих уравнений относительно  $\tau$  для двух образцов дает значение  $\tau^* \approx 26$  ч, как гипотетическое время совпадения диэлектрической проницаемости, после которого снижение  $\epsilon'$  в образце Д должно начать опережать данный процесс в изоцианурате ГМДИ. Примечательно, что это же значение времени соот-

Таблица 1. Диэлектрические параметры образцов

Образец	$\epsilon'_0$	$k_\epsilon, \text{ч}^{-1}$	$F_0, \text{Гц}$	$k_\tau, \text{ч}^{-1}$	$\sigma_0, \text{См}/\text{см}$	$\tau_{gel}, \text{ч}$	$x$
Д	10.57	0.404	$2.76 \times 10^{10}$	0.531	$1.31 \times 10^{-7}$	11.9	3.40
Т	6.65	0.253	$2.06 \times 10^7$	0.241	-	-	-

ветствует точке пересечения экспериментальных значений зависимостей  $\epsilon'$  от времени (рис. 3).

### Эволюция времени релаксации

Как видно из данных, представленных на рис. 2б, 2д, зависимость диэлектрических потерь от продолжительности отверждения характеризуется наличием двух вкладов, а именно, вкладом проводимости, доминирующим на небольших временах отверждения и низких частотах, и вкладом  $\alpha$ -релаксации, растущим с увеличением времени реакции и частоты измерения. Такая комбинация вкладов более отчетливо проявляется при представлении данных в форме комплексной зависимости действительной  $M'$  и мнимой  $M''$  частей электрического модуля (рис. 4):

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \\ = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + i \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} = M' + iM'' \quad (8)$$

Сравнение результатов для двух образцов свидетельствует об определенном сходстве в динамике изменений как значений  $\epsilon''$ , так и составляющих комплексного электрического модуля. Для образца Д характерен больший вклад проводимости, проявляющийся на частотах меньше  $10^4$  Гц, тогда как для образца Т этот эффект характерен только при  $F < 10^3$  Гц. Очевидно, что такое поведение является отражением различной вязкости мономеров в исходных композициях.

Существует несколько способов оценки изменений, связанных с растущим значением температуры стеклования и, как следствие, увеличением времени релаксации основного перехода. В настоящей работе мы используем простое представление экспериментальных значений частот, соответствующих максимумам на зависимостях  $\epsilon''$  от продолжительности отверждения, исходя из простого соотношения между временем релакса-

ции и положением максимума для различных частот измерения  $\tau_{max} = 1/2\pi F_{max}$ :

$$F_{max} = F_0 \exp(-k_\tau \tau), \quad (9)$$

где  $F_0$  – параметр, соответствующий значению частоты перехода в начальный момент отверждения;  $k_\tau$  – параметр, пропорциональный скорости изменения времени релаксации (табл. 1).

Как и ожидалось, сравнение констант, входящих в уравнения (7) и (9), свидетельствует о том, что они одинаково отражают изменения диэлектрических параметров в двух образцах. Более того, на рис. 5 наблюдается пересечение прямолинейных зависимостей, соответствующее времени отверждения 24.7 ч, что также близко к значению  $\tau^*$ , определенному выше.

### Эволюция проводимости

Измеряемая в процессе отверждения проводимость является суммой нескольких эффектов, а именно, вкладов, связанных с подвижностью ионов, ориентационной способностью диполей и межфазными явлениями. В начальный период реакции до перехода в гель, когда дипольный вклад отсутствует, проводимость снижается с увеличением времени отверждения, что связывают простым соотношением проводимости и растущим значением вязкости  $\sigma \sim 1/\eta$ . Это позволяет использовать обработку экспериментальных значений в рамках феноменологического уравнения

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{\tau_{gel} - \tau}{\tau_{gel}} \right)^x, \quad (10)$$

где  $\tau_{gel}$  – время перехода композиции в гель,  $x$  – значение характеристической экспоненты,  $\sigma_0$  – проводимость в начальный момент времени.

Уравнение (10) многократно использовалось для оценки эволюции проводимости на примере эпоксиаминных композиций, как в прямой форме [2–6], так и с заменой времени отверждения на со-

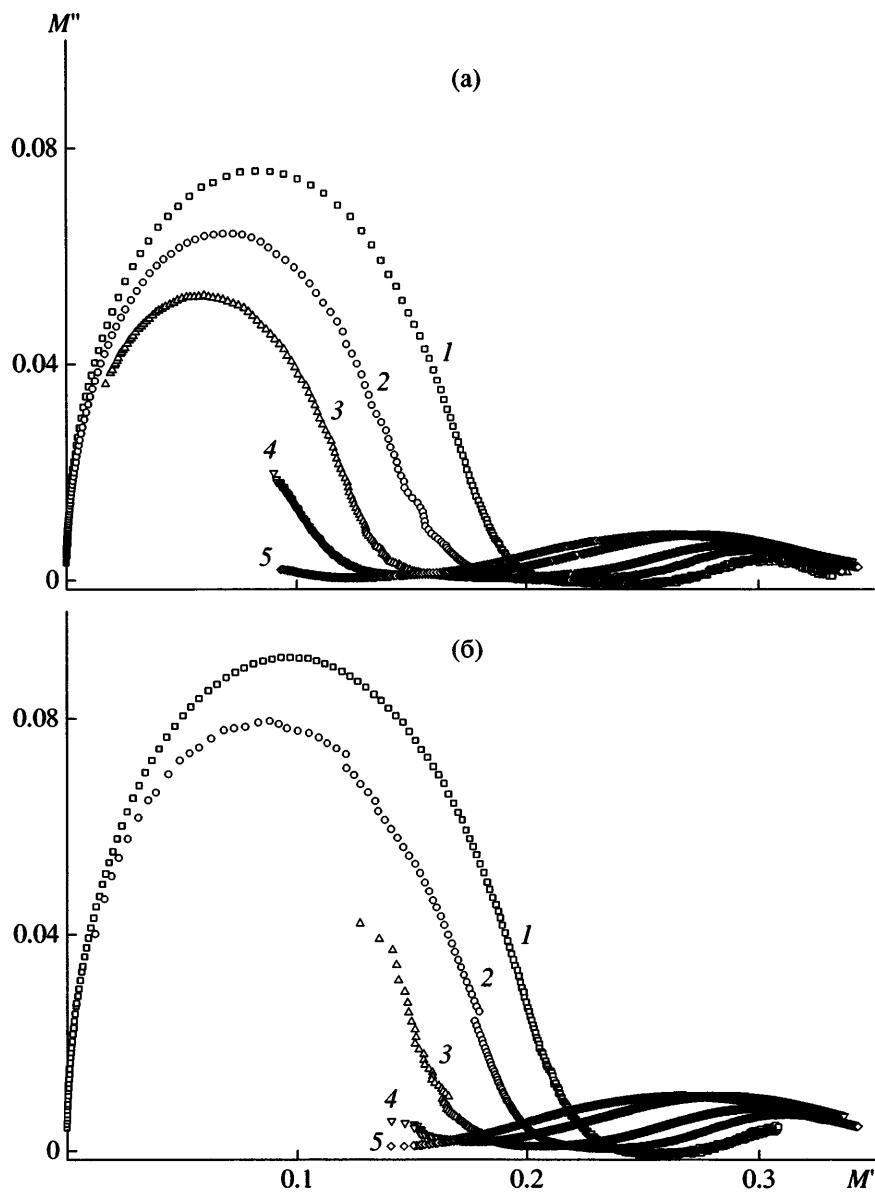


Рис. 4. Комплексные зависимости  $M''$  и  $M'$  для образцов Д (а) и Т (б) при  $F = 10^2$  (1),  $10^3$  (2),  $10^4$  (3),  $10^5$  (4) и  $10^6$  Гц (5).

ответствующие значения степени завершенности реакции [29]. Следует отметить, что в большинстве случаев наблюдается хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений при подобных подгонках, однако значение критической экспоненты оказывается зависимым как от состава исходных композиций, так и от температуры отверждения. На сегодняшний день существует единственное упоминание о совпадении времен гелеобразования, определяемых по уравнению (10) и путем вискозиметрических исследований [30].

Применение уравнения (10) возможно только в случае отверждения бифункционального мономера, когда вклад проводимости в начальный период реакции оказывается сравнительно большим (подгонка показана штриховой линией на рис. 2в). Время гелеобразования (табл. 1) соответствует времени потери текучести системы, оцениваемому визуально, а значения критической экспоненты лежат в пределах значений, определенных для различных эпоксидных систем. Для композиций на основе трехфункционального мономера такое описание эволюции

проводимости невозможно, поскольку на эффект снижения проводимости за счет роста вязкости сразу накладывается эффект, связанный с быстрым переходом системы в гель.

#### *Свойства предельно отверженных композиций*

На рис. 6 представлены температурные зависимости модуля сдвига и тангенса механических потерь образцов, полученных в ходе ступенчатого нагревания при высоких температурах. Из этих данных оценивали температуру максимума  $T_{\max}$  зависимости  $\operatorname{tg} \delta(T)$ , температурный интервал  $\Delta T$ , соответствующий полувысоте  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , а также минимальное значение модуля сдвига в высокоэластическом состоянии  $G_{\min}$  для последующего определения среднечисленного значения массы межузлового сегмента сетки  $M_c$  по эмпирическому уравнению Нильсена [31]

$$M_c = \frac{293\rho}{\lg G_{\min} - 6} \quad (11)$$

В табл. 2 кроме указанных значений представлены данные плотности и параметры стеклования, определенные методом ДСК.

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует о правильности исходной гипотезы о том, что структура полизициануратов, получаемых из двух мономеров различной функциональности может быть идентичной применительно к исследуемой системе. Действительно, и плотность образцов, и значения модуля сдвига в стеклообразном состоянии оказываются независимыми от состава исходных композиций. Наблюдаются лишь незначительные отличия в температуре стеклования, ширине интервала перехода, значениях модуля высокоэластического состояния, и как следствие, значений  $M_c$ . Учитывая, что эволюция  $T_g$  в ходе отверждения тримера ГМДИ сопровождается ростом этого параметра на 200 градусов, зафиксированная разность температур стеклования в 14 градусов должна соответствовать на степень завершенности

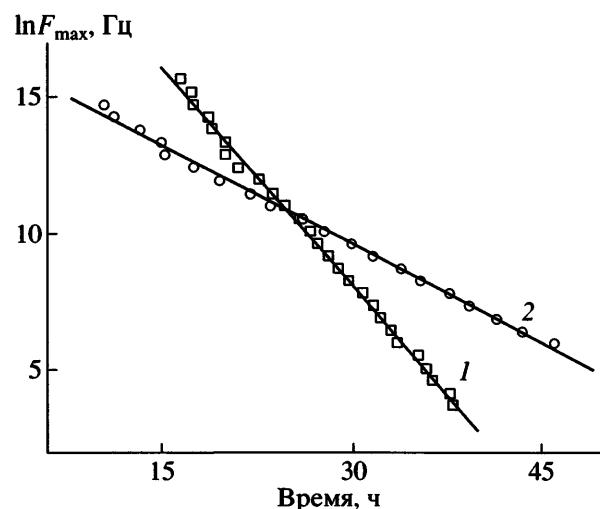


Рис. 5. Зависимость частоты максимума  $\varepsilon''$  от продолжительности отверждения для образца Д (1) и Т (2).

сти процесса величине ~2% (с учетом  $\lambda = 0.46$  в уравнении ДиБенедетто). Заслуживает внимания то обстоятельство, что значения  $M_c$ , определенные по эмпирическому уравнению (11), ненамного превышают величину 252, рассчитанную из предположения образования идеальной структуры сетки с полным протеканием всех реакций, хотя и меньше этого значения для обоих образцов.

Обнаруженные отличия могут быть объяснены путем рассмотрения механизма тримеризации изоцианатов в присутствии оловоорганического катализатора. Как указывалось ранее [20–22], этот катализатор обладает высокой селективностью с точки зрения исключения побочных процессов, сопровождающих обычно циклотримеризацию алифатических изоцианатов. Методом ГПХ было установлено [21], что даже на глубоких степенях завершенности реакции реакционная масса характеризуется присутствием структур преимущественно изоциануратного строения и исходного мономера. Как следствие, максимальная степень завершенности реакций и эффективность формирования гетероциклов при таком механизме отверждения будет определять-

Таблица 2. Свойства предельно отверженных образцов

Образец	$T_{\max}$ , К	$\Delta T$ , К	$G_{\min} \times 10^7$ , Па	$M_c$ , г/моль	$\rho^{295}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{g\infty}$ , К	$\Delta C_{p\infty}$ , Дж/г К
Д	408.5	10.3	2.096	275	1.2381	405.5	0.180
Т	385.4	22.7	1.529	305	1.2331	389.5	0.190

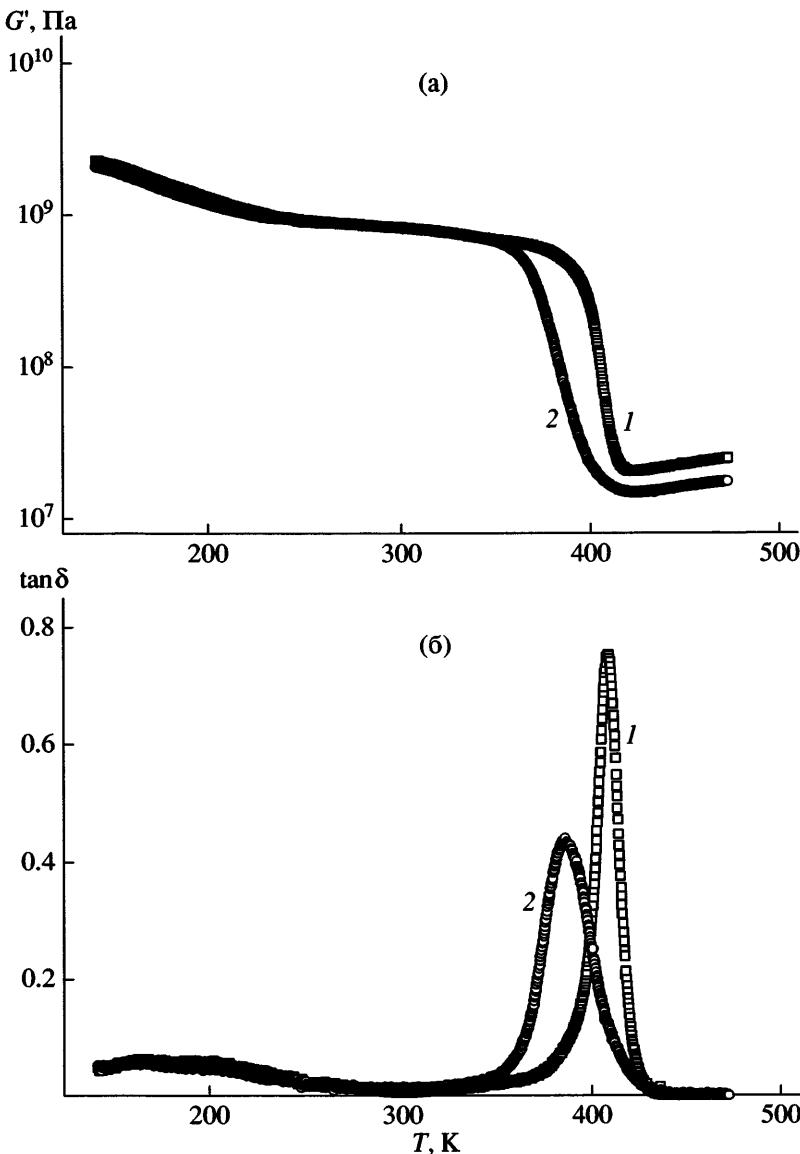


Рис. 6. Температурные зависимости модуля сдвига (а) и тангенса механических потерь (б) для предельно отверженных образцов Д (1) и Т (2).

ся как подвижностью функциональных групп в несовершенных элементах сетчатой структуры, так и вязкостью исходного мономера, которая ниже в случае ГМДИ. Более того, для формирования изоцианурата необходимо взаимодействие или циклизация с участием трех групп NCO. Очевидно, что вероятность таких превращений в случае менее вязкого ГМДИ должна быть выше и может быть причиной наблюдаемых отличий в свойствах конечных продуктов.

Авторы признательны научной группе д-ра Alig (Германский институт полимеров, г. Дармштадт,

Германия) за помощь при проведении экспериментальных исследований и полезные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Bristol: Adam Hilger, 1977.
2. Mangion M.B.M., Johari G.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 9. P. 1621.
3. Mangion M.B.M., Johari G.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3687.
4. Parthun M.G., Johari G.P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3254.

5. *Alig I., Johari G.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31. № 3. P. 299.
6. *Wasylshyn D.A., Johari G.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 3. P. 437.
7. *Senturia S.D., Sheppard N.F.* // *Adv. Polym. Sci.* 1986. V. 80. P. 1.
8. *Kranbuehl D.E.* // *Dielectric spectroscopy of polymeric materials. Fundamentals and applications* / Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: Am. Chem. Soc., 1997. Ch. 7.
9. *Fournier J., Williams G., Holmes P.A.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 7. P. 2042.
10. *Salehli F., Kamer O., Catalgi-Giz H., Giz A., Yildiz G.* // *J. Non-Crystal. Solids.* 2002. V. 305. P. 183.
11. *Tabellout M., Randriantoandro H., Emery J.R., Durand D., Hayward D., Pethrick R.A.* // *Polymer.* 1995. V. 36. № 24. P. 4547.
12. *Alig I., Jenninger W., Junker M., Graaf L.A.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1996. V. 35. P. 563.
13. *Alig I., Jenninger W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 13. P. 2461.
14. *Mijovic J., Shen M., Sy J.W., Mondragon I.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 14. P. 5235.
15. *Fitz B.D., Mijovic J.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 51. P. 12215.
16. *Fitz B.D., Mijovic J.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 3. P. 887.
17. *Kramarenko V.Yu., Ezquerra T.A., Balta-Calleja F.J., Privalko V.P.* // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. № 20. P. 5021.
18. *Kramarenko V.Yu., Ezquerra T.A., Sics I., Balta-Calleja F.J., Privalko V.P.* // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 1. P. 447.
19. *Крамаренко В.Ю., Привалко В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 265.
20. *Бадамшина Э.Р., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Комратова В.В., Червонный А.Д., Батурина С.М.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1996. Т. 38. № 3. С. 498.
21. *Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурина С.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 157.
22. *Назарова И.И., Батурина С.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 12. С. 1935.
23. *Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Feinleib A.M.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 44. P. 247.
24. *Privalko V.P., Kramarenko V.Yu.* // *J. Polym. Eng.* 1994. V. 13. № 3. P. 223.
25. *Kramarenko V.Yu., Alig I., Privalko V.P., Korskanov V.V., Hetmantsev V.S., Rekhteta N.A.* // *J. Macromol. Sci., Phys.* 2005. V. 44. № 9. P. 739.
26. *DiBenedetto A.T.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1987. V. 25. № 9. P. 1949.
27. *Georgion O., Galy J., Pascault J.-P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 49. № 8. P. 1441.
28. *Тополкарев В.А., Ошмян В.Г., Берлин Ал.Ал., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С.* // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 225. № 5. С. 1124.
29. *Casalini R., Livi A., Rolla P.A., Levita G., Fioretto D.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 2. P. 564.
30. *Mijovic J., Bellucci F., Nicolais L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 4. P. 1176.
31. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

## Kinetics of Formation and Properties of Aliphatic Polyisocyanurates: Effect of Monomer Functionality

**V. Yu. Kramarenko<sup>a</sup>, S. M. Dudkin<sup>b</sup>, I. Alig<sup>b</sup>, and V. P. Privalko**

<sup>a</sup> National Technical University, Kharkiv Polytechnical Institute, ul. Frunze 21, Kharkiv, 61002 Ukraine

<sup>b</sup> Deutsches Kunststoff-Institut, Schlossgartenstrasse 6, 64289, Darmstadt, Germany

e-mail: kramarenko@online.kharkiv.com

**Abstract**—The kinetics of isothermal cyclotrimerization of bifunctional hexamethylene diisocyanate and trifunctional isocyanurate in the presence of hexabutyldistannyl oxide as a catalyst has been studied with differential scanning calorimetry and dielectric relaxation spectroscopy. It has been demonstrated that a rise in the glass transition temperature in the course of cure of the trifunctional monomer is satisfactorily described by the equilibrium first-order kinetics. The evolution of dielectric parameters is similar for both samples but is characterized by a shift along the time scale because of different specific concentrations of isocyanate groups in the parent monomers. Given the same catalyst concentration, the trimerization of hexamethylene diisocyanate proceeds at a higher rate than that of isocyanurate. For maximally cured systems, this effect manifests itself as a small increase in the glass transition temperature and the shear modulus in the rubbery state and a change in the temperature interval of  $\alpha$  relaxation.

УДК 541.64:537.3:546.56

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. Ю. Хныков\*, С. А. Завьялов\*\*, Е. И. Григорьев\*\*, С. Н. Чвалун\*\*

\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова  
Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Принята в печать 29.06.2006 г.

Методом вакуумного соосаждения на охлаждаемую подложку получены нанокомпозиты на основе поли-*n*-ксиллена с различным содержанием меди. По зависимости электропроводности от объемного содержания меди определено значение порога перколяции, равное 10% и совпадающее с величиной, найденной из концентрационной зависимости температурного коэффициента сопротивления. Электропроводность нанокомпозитов увеличивается с повышением влажности воздуха, и чувствительность к изменению влажности уменьшается с возрастанием содержания меди, начиная с концентрации 4%. Из анализа кинетических зависимостей сенсорного отклика для различной влажности показано, что емкостная структура образцов перестраивается при адсорбции воды. Согласно предложенной модели, величина сенсорного отклика определяется уменьшением высоты потенциального барьера между наночастицами и изменением фрактальных характеристик нанокомпозитов в результате адсорбции молекул воды.

В последнее время значительный интерес исследователей проявляется к новому типу материалов – полимерным нанокомпозитам, в которых полимерная матрица содержит включения нанометрового размера (наночастицы, нанопровода, нанопленки) другого вещества (металла, полупроводника, диэлектрика) [1]. Такие материалы проявляют необычные электрофизические, магнитные, каталитические и другие свойства [2]. Наночастицы по своим свойствам значительно отличаются от атомов, молекул, с одной стороны, и массивных образцов, с другой. Размерное квантование энергетических уровней в наночастицах [3], эффект кулоновской блокады [4], образование ансамбля взаимодействующих наночастиц, характеристики которого зависят от его структуры (распределения наночастиц по размерам и расстояниям между ними, их формы и упорядоченности размещения и т.п.) [5], а также влияние

химического типа матрицы и наночастицы на параметры разделяющей их границы [6], протяженность которой очень велика – эти и ряд других явлений определяют свойства полимерных нанокомпозитов.

В настоящее время разработано большое количество методов синтеза полимерных нанокомпозитов [7]. Одним из них является полимеризация из газовой фазы на поверхности [8, 9]. Данным методом получены нанокомпозиты на основе поли-*n*-ксиллена (ППК) с наночастицами различных металлов (палладия [10], серебра [11]) и полупроводников (оксидов свинца и меди). Эти материалы проявляют необычные каталитические, магниторезистивные, фотофизические свойства. Нанокомпозиты с частицами меди обладают высокой каталитической активностью в изомеризации 3,4-дихлорбутена-1 в *транс*-1,4-дихлорбутен-2, превышающей на два порядка значение для нанесенной высокодисперсной меди на неорганических носителях. Существует корреляция между электрофизическими параметрами и каталитической активностью, максимальную ак-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32287 и 05-03-32896).

E-mail: hnykov@cc.nifhi.ac.ru (Хныков Алексей Юрьевич).