

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

**Крамаренко Віктор Юрійович**

УДК 54-126:544.4:543.57:547.87:539.199

**КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ  
В ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТКАХ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

**Київ – 2008**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті – “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України та в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

**Науковий консультант:**

доктор хімічних наук, професор

**Привалко Валерій Павлович**,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
завідувач відділу теплофізики полімерів

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор

**Колупаєв Борис Сергійович**,

радник ректора Рівненського державного гуманітарного університету

доктор хімічних наук, професор

**Нижник Валерій Васильович**,

професор кафедри хімії високомолекулярних сполук  
Київського Національного університету ім. Т.Г. Шевченка

доктор хімічних наук, професор

**Михальчук Володимир Михайлович**,

завідувач кафедри фізичної хімії Донецького національного університету

Захист відбудеться “ 8 ” жовтня 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 при Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м.Київ-160, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розіслано “ 28 ” серпня 2008 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради

О.О. Бровко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розроблення підходів до створення нових типів полімерних композитів потребує знання зв'язку між умовами їх синтезу, структурою та властивостями, оскільки кожен із цих чинників впливає на експлуатаційні характеристики майбутнього виробу. Що стосується полімерних сіток, які формуються твердненням термореактивних композицій, то пошук такого зв'язку є актуальною задачею, вирішення якої дає змогу розв'язати фундаментальні проблеми, обумовлені складною структурною організацією тривимірних полімерів і регулювати експлуатаційні характеристики виробів на їх основі.

Довгий час основний дослідницький інтерес щодо гетероциклічних полімерних сіток (ГПС), формування яких здійснюється за реакцією тримеризації ізоціанатів, був пов'язаний з можливістю отримання та практичного використання композитів, які можуть експлуатуватися в умовах підвищених температур. Внаслідок цього на даний час найбільш вивченими були питання, що стосуються отримання подібних матеріалів, а також їхніх властивостей, які безпосередньо пов'язані з їхнім практичним використанням. Але багато проблем щодо дослідження кінетики формування, структурних, релаксаційних та інших характеристик ГПС, моделювання залежностей "склад композиції – властивості" є маловивченими. Таким чином, практичні аспекти використання реакції тримеризації ізоціанатів значно перевершили дослідницький напрям вивчення поліізоціануратів, залишивши дискусійними та зовсім невирішеними багато питань, які пов'язані з їх будовою та властивостями. Тим більше, якщо брати до уваги широкі можливості щодо варіювання топологічним та молекулярним рівнем структурної організації ГПС, ці матеріали є перспективним об'єктом вирішення різноманітних фундаментальних проблем, пов'язаних не тільки з їхніми структурними особливостями, але також із вивченням полімерних сіток у цілому як особливого класу полімерних матеріалів. Актуальність продовження розвитку цього напрямку досліджень обумовлюється також суттєвими змінами в галузі розроблення та використання сучасних фізико-хімічних методів, завдяки чому існує можливість отримання та аналізу якісно нової інформації. Насамперед, на відміну від ранніх досліджень, сучасне вивчення релаксаційних переходів (РП) здійснюється переважно в ізотермічних умовах із використанням широких частотних та температурних інтервалів вимірювань, що надає можливість створення та використання принципово нових підходів і класифікаційних схем щодо опису таких фундаментальних проблем, як перехід скло – високоеластичний стан, множинність релаксаційних переходів, їх взаємозв'язок із молекулярною будовою та топологічними характеристиками полімерів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів Національного технічного університету – "Харківський політехнічний інститут" та у відділі теплофізики Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України відповідно до науково-дослідних робіт, зокрема: "Разработка технологии и освоение производства функциональных полимерных лакокрасочных композицион-ных материалов и покрытий с повышенной кислотостойкостью и другими специаль-ными свойствами" (1997-1999), номер держ. реєстрації 05.03/07100 N2/1804-97"; "Разработка теоретических основ формирования трехмерной полимерной сетки путем создания многофакторной мозаичной модели и субоптимизации состава и свойств композиционных материалов" (1997-1999), номер держ. реєстрації 0197U001897; а також у межах виконання науково-дослідних робіт відповідно персональним грантам: "Molecular dynamics during polymer network formation as studied by dielectric methods", Spain, Madrid, Instituto de Estructura de la Materia (1999); "Experimental and Theoretical investigations of Complex Polymer Structures", Germany, Darmstadt, Deutsches Kunststoff-Institut (2003). Автор дисертації у зазначених проєктах був виконавцем та відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є створення кінетичної моделі каталітичної тримеризації ізоціанатів, а також встановлення закономірностей релаксаційних переходів гетероциклічних полімерних сіток.

*Основні завдання дослідження:*

- створення кінетичної моделі тримеризації ізоціанатів у присутності кінетичної системи епоксидний олігомер – третинний амін на повному інтервалі ступеня завершення реакції;
- апробація моделі та визначення чинників, що впливають на особливості кінетики блочної тримеризації діізоціанатів;
- вивчення процесу тримеризації методом діелектричної релаксаційної спектроскопії та встановлення особливостей еволюції діелектричних параметрів залежно від вихідної будови мономерів;
- комплексне дослідження характеристик релаксаційних переходів у гетероциклічних полімерних сітках залежно від їх топологічної та молекулярної структури.

*Об'єктом дослідження* є кінетика формування та релаксаційні переходи у гетероциклічних полімерних сітках.

*Предметом дослідження* була кінетична модель тримеризації ізоціанатів, а також чинники, що впливають на кінетику цієї реакції, та характеристики релаксаційних переходів у гетероциклічних полімерних сітках залежно від їх топологічної і молекулярної структури.

Основні результати роботи одержані з використанням набору сучасних *мето-дів дослідження*: диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) – для дослідження кінетики тримеризації діізоціанатів; діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) – для дослідження параметрів релаксаційних переходів та еволюції діелектричних параметрів у процесі твердіння; динамічного механічного аналізу (ДМА) – для дослідження параметрів релаксаційних переходів та щільності зшивки ГПС; інфрачервоної спектроскопії – для аналізу хімічних перетворень; віскозиметрії та ін.

**Наукова новизна** полягає в розробленні кінетичної моделі блочної тримеризації діізоціанатів та встановленні чинників, що впливають на кінетику тримеризації та характеристики релаксаційних переходів у гетероциклічних полімерних сітках. У роботі вперше показано:

- кінетика блочної тримеризації може бути адекватно описана на основі кінетичної моделі, що була запропонована на основі ізоконверсійного аналізу калориметричних даних та шляхом використання трипараметричного рівняння Шестака-Берггрена;
- на основі моделі було здійснено аналіз чинників, що впливають на швидкість процесу тримеризації;
- встановлено наявність ізокінетичної температури в області 364-370 К, значення якої є практично незмінним незалежно від чинників, що впливають на кінетичні особливості тримеризації у присутності каталітичної системи епоксидний олігомер – третинний амін;
- збільшення щільності зшивання в модельних гетероциклічних полімерних сітках супроводжується закономірною зміною параметрів, що характеризують процес  $\alpha$ -релаксації з точки зору теорії “сильного-крихкого” склування;
- збільшення щільності зшивання в модельних гетероциклічних полімерних сітках супроводжується зростанням інтенсивності  $\beta$ -релаксації, але не впливає на параметри, що характеризують температурну залежність часу цієї релаксації;
- збільшення щільності зшивання в модельних гетероциклічних полімерних сітках супроводжується не розширенням температурного інтервалу основного переходу, а його звуженням, що відображає зростання кооперативності процесу склування;
- виявлення  $\gamma$ -релаксації, а також ускладнення релаксаційного спектра в ГПС на основі епокси-ізоціанатних композицій, є наслідком незавершеності хімічних реакцій за участю епоксидного компонента;
- ускладнення хімічної структури гетероциклічних полімерних сіток призводить до неможливості розділення ефектів, що пов'язані як із топологією сіток, так і з їх молекулярною будовою.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропонований у дисертації підхід до аналізу кінетики формування полімерних сіток на основі калориметричних вимірювань може бути використаний для вирішення аналогічних задач при дослідженні тверднення термореактивних композицій, які використовуються в умовах промисловості. Встановлені закономірності зв'язку

топологічної будови полімерних сіток та їхньої релаксаційної поведінки дозволяють цілеспрямовано регулювати властивості полімерних сіток залежно від щільності зшивання та їхньої хімічної будови.

**Особистий внесок здобувача** полягає у постановці проблеми, плануванні та виконанні експериментальних кінетичних досліджень, формуванні ГПС та дослідженні релаксаційних переходів у гетероциклічних полімерних сітках, узагальненні та інтерпретації експериментальних даних, формуванні наукових положень та висновків. На усіх етапах виконання роботи роль претендента була визначальною. В опублікованих роботах зі співавторами автором було: обґрунтовано наукову проблему, сформульовано методологію досліджень, прийнята участь в обговорюванні результатів та підготовці тексту публікації, а також виготовлення композицій, синтез та підготовка зразків (за винятком роботи 7), безпосередня участь у вимірюваннях (за винятком робіт 5, 7, 8).

**Апробація результатів дисертації.** Результати та загальні положення дисертації були представлені та обговорені на українських та міжнародних конференціях, зокрема: Международных научно-технических конференциях “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье” (Харьков, 1996, 1997, 1998, 2004, 2006); Международной научно-практической конференции “Лакокрасочные материалы и их применение-97” (Москва, 1997); Международной конференции по химии и физико-химии полимеров (Казань, 1997); Українській конференції “Хімія азотвмісних гетероциклів” (Харків, 1997, 2000); IX, X, XI Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 2000, 2004, 2007); International Conference “Relaxation properties of polymers” (Creete, 2001); II Ukrainian-Polish Scientific Conference “Polymer for special applications”, (Dnepropetrovsk, 2002); Міжнародному симпозиумі “Сучасні проблеми фізичної хімії” (Донецьк, 2002); Міжнародній науково-практичній конференції “Структурна релаксація у твердих тілах” (Вінниця, 2006).

**Публікації.** Основні результати дисертації викладено в 38 публікаціях, у тому числі у 23 статтях у фахових та іноземних журналах і збірниках, та у 15 тезах доповідей на національних та міжнародних конференціях.

**Обсяг та структура роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Загальний об'єм дисертації складається з 309 сторінок друкованого тексту, містить 108 рисунків та 34 таблиці. Список використаних джерел містить 511 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** стисло розглянуто стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, наукову новизну та практичне значення роботи, сформульовано мету та задачі дослідження.

**Перший розділ** “ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ ІЗОЦІАНУРАТІВ” присвячений огляду робіт за темою дисертаційної роботи і аналізу сучасних тенденцій у синтезі ГПС, використанні низькомолекулярних ізоціануратів у хімії полімерів, сучасному стану досліджень ГПС на ізоціануратній основі.

У **другому розділі** “КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ БЛОЧНОЇ ТРИМЕРИЗАЦІЇ ГЕКСАМЕТИЛЕНДІІЗОЦІАНАТУ” сформульовані загальні підходи та особливості щодо вивчення кінетики блочного формування тривимірних полімерів. Окремий підрозділ присвячено використанню методу диференціальної скануючої калориметрії для вирішення кінетичних задач. Аналізуються проблеми та підходи до розрахунків кінетичних параметрів на підставі калориметричних вимірювань та можливості визначення форми кінетичної моделі для опису результатів в ізотермічних та неізотермічних умовах вимірювань. Викладені основи ізоконверсійного підходу щодо аналізу калориметричних даних та шляхом математичного моделювання показана можливість отримання адекватної інформації за результатами аналізу кінетики формально простих реакцій.

Завдяки серії попередніх ізотермічних експериментів було встановлено, що використання моделей простих реакцій для опису кінетики блочної тримеризації гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) у присутності каталітичної системи епоксидний олігомер (ЕО) – триетиламін (ТЕА) є можливим тільки у разі підвищених концентрацій ЕО, тобто коли реакція відбувається у розведеному середовищі, оскільки епоксидний олігомер не є реакційноздатним за умови порівняно низьких температур (393 К). Натомість, якщо концентрація ЕО є невисокою, інтегральна залежність ступеня завершеності ( $\alpha_i$ ) від часу реакції завжди є “S”-подібною, що потребує пошуку більш складних форм математичного аналізу цієї кінетичної задачі. Таким чином, для розроблення алгоритму аналізу калориметричних даних та створення кінетичної моделі реакції тримеризації було вибрано композицію з масовим співвідношенням ГМДІ/ЕО 85:15%. Як чинники, що можуть приводити до зміни швидкості тримеризації було вибрано: концентрацію третинного аміну, час попередньої витримки композицій за кімнатної температури, природу ЕО та його вихідну чистоту.

Як видно з представлених на рис.1(а) даних, експериментальні діаграми ДСК характеризуються чітким виходом теплових ефектів на базову лінію, а загальний тепловий ефект є інваріантним від експериментальної швидкості нагріву і близьким за абсолютним значенням ( $700 \pm 30$  Дж/г композиції, або  $132 \pm 6$  кДж/моль ГМДІ) до літературних даних [1] щодо теплових ефектів циклотримеризації ізоціанатів. У зв'язку з цим, а також на основі даних методу інфрачервоної спектроскопії, який свідчить про зникнення смуги поглинання  $2270 \text{ см}^{-1}$  (NCO група ГМДІ) та утворення смуги  $1690 \text{ см}^{-1}$  (карбонільна група аліфатичних ізоціануратів), можна зробити висновок, що екзотермічний ефект відповідає схемі а температурна залежність ступеня завершеності реакції (рис.1б) може бути отримана за рівнянням (1):

$$\alpha_i(T) = \left( \frac{dq}{dT} \right)_i \frac{1}{Q_\infty} \quad (1)$$

де  $Q_\infty$  – сумарний тепловий ефект реакції.

Якщо константа швидкості хімічного процесу відповідає рівнянню Арреніуса, аналіз інтегральних залежностей  $\alpha_i(T)$  до кожного значення швидкості нагрівання  $\beta$  можна надати у формі основного аналітичного рівняння (2), рішення якого може бути отримано в приблизному виді шляхом розкладення в ряд:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0(\alpha=0)}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{AE}{\beta R} \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT}{E}\right)^{i+1} \quad (2)$$

де  $f(\alpha)$  і  $g(\alpha)$  – диференціальна та інтегральна форма кінетичного рівняння;  $E$  – енергія активації;  $A$  – передекспоненціальний множник;  $R$  – універсальна газова стала.

За умови обмеження членів ряду  $i=1$ , що можливо у разі припущення існування нерівності  $RT \ll E$  (типова ситуація для більшості реакцій тверднення, що відбуваються за порівняно низьких температур), рівняння (2) може бути перетворено в рівняння (3), яке є базовим для використання ізоконверсійного аналізу інтегральних залежностей  $\alpha_i(T)$ :

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i} = a_0 - a_1 \cdot \frac{1}{T_i} \quad (3)$$

де значення  $T_i$  відповідають фіксованим значенням  $\alpha_i$  до кожної швидкості нагрівання  $\beta_j$ .

На рис.2 як приклад наведено ізоконверсійний аналіз даних, що відповідають результатам представленим на рис.1.

[1]. Лебедев Б.В. Термодинамика циклотримеризации и полициклотримеризации мономеров с функциональными группами  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ . / Б.В. Лебедев, Т.А. Быкова // Доклады АН СССР. – 1989. – Т.304, №2. – С.381-385.

Слід зазначити, що якість спрямлення, яка оцінювалася значенням коефіцієнта кореляції  $\langle r \rangle$ , є досить високою порівняно з аналогічними дослідженнями кінетики тверднення інших терморективних систем. Так, за низьких та середніх значень  $\alpha_i$  відповідає  $\langle r \rangle > 0,99$ , та декілька менше за  $\alpha_i > 0,7$  ( $\langle r \rangle \sim 0,96$ ).

Завдяки використанню рівняння (3) визначали залежність змінних параметрів рівняння Арреніуса від ступеня завершеності реакції (рис.3).

Відповідно до класифікаційної схеми, яка була запропонована для аналізу комплексних хімічних процесів, форма даних залежностей дозволяє розглядати блочну тримеризацію як процес, у ході якого відбуваються реологічні зміни в системі, а також свідчить про існування чіткої ( $\langle r \rangle = 0,9998$ ) парної кореляції між параметрами рівняння (3) (рис.3 б). Ці результати є очікуваними, оскільки тверднення супроводжується зростанням в'язкості та гелетворенням за умови конверсії ізоціанатних груп  $\alpha_i \sim 0,5-0,6$ , що було встановлено шляхом реологічних вимірювань, та відповідає існуючим уявленням щодо закономірностей тримеризації ізоціанатів [2].

Вирішення зворотної задачі, а саме, моделювання інтегральних залежностей з використанням перемінних значень параметрів рівняння Арреніуса, свідчить про адекватність моделі, яка використовується для аналізу даних у неізотермічній формі. Встановлено, що використання перемінних значень цих параметрів дає можливість аналізувати інтегральні залежності, які відповідають також ізотермічним умовам (для будь-якої температури  $T_{iso}$ ) тверднення відповідно рівнянню (4):

$$\ln \left( \frac{g(\alpha_i)}{A_i} \right) = \ln \tau_i - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{iso}} \quad (4)$$

Таким чином, якщо відомі параметри рівняння (3), які відповідають фіксованим значенням  $\alpha_i$ , можна отримати відповідні значення часу реакції до різних значень температур ізотермічних експериментів для подальшого пошуку форми інтегрального рівняння.

Оскільки всі інтегральні залежності (рис.4а) є "S"-подібними (що відповідає ізотермічному дослідженню композицій з високим вмістом ГМДІ), вибір кінетичних рівнянь, які відповідають цій формі, є порівняльно невеликим. Було встановлено, що найбільш придатним є рівняння Шестака-Берггрена (5), яке найчастіше пропонують як двопараметричну автокаталітичну модель:

$$d\alpha / d\tau = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (5)$$

Також було встановлено, що можна обмежити кількість показників у рів. (5), оскільки між ними здійснюється просте співвідношення  $m+n=2$ . Таким чином, інтегральна форма тримеризації в загальному виді відповідає рівнянню (6) (показано як безперевні лінії на рис.4 а):

$$\alpha_i = \frac{[(n-1)k(T)\tau_i]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}}{1 + [(n-1)k(T)\tau_i]^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}} \quad (6)$$

а невідомі параметри  $k(T)$  та  $n$  можна знайти шляхом мінімізації середньо-квадратичного відхилення завдяки перебору значень  $n$  та знаходженню тангенса кута нахилу відповідних анаморфоз кінетичних кривих (рів. (7), рис.4 б) для кожного значення температури.

$$g(\alpha) = \frac{1}{n-1} \left( \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} \right)^{\left(\frac{1}{n-1}\right)} = k(T) \cdot \tau_i \quad (7)$$

Слід зазначити, що у рамках вказаних обмежень, рівняння Шестака-Берггрена є проміжним варіантом двох граничних випадків, а саме, відповідає кінетичному рівнянню другого порядку, якщо  $n=2$  (звичайна експоненціальна форма), та автокаталітичній реакції першого порядку за умови  $n=m=1$  ("S"-подібна форма з максимумом  $\alpha_i=0,5$ ). Очевидно, що проміжні значення  $n$  у

[2]. Alberino L.M. Experimental confirmation of extent of reaction at the gel point in a polyisocyanurate. / L.M. Alberino // J. Appl. Polym. Sci. – 1979. – V.23, N9. – P.2719-2727.

рамках нерівності  $1 < n < 2$  є мірою відхилення форми кінетичної кривої від експоненціальної, або такими, що характеризують наявність та розмір індукційного періоду.

Оскільки температурна залежність константи швидкості залишається Арреніусовською, для повного опису кінетики тримеризації достатньо визначення трьох параметрів. Для розглянутої композиції ці значення складають:  $n=1,41\pm 0,06$ ;  $E=33,7\pm 0,2$  кДж/моль;  $A=(3,60\pm 0,15)\cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>.

Задля оцінки універсальності запропонованої моделі, а також визначення чинників, що впливають на швидкість тримеризації, були визначені та розглянуті такі чинники як: концентрація триетиламіну; час попередньої витримки композицій в умовах кімнатної температури, природа та чистота епоксидних олігомерів композицій постійного співвідношення ГМДІ/ЕО 85:15%. Методика експерименту та алгоритм математичного оброблення калориметричних результатів залишались аналогічними для всіх чинників.

Прискорення реакції тримеризації зі збільшенням концентрації триетиламіну було встановлено безпосередньо з первинного оброблення експериментальних даних. Цей ефект супроводжується зміщенням розташування максимуму екзотер-мічного ефекту в бік знижених температур у разі збільшення концентрації ТЕА, але за цих умов зберігаються характеристики теплових ефектів та форма залежностей параметрів рівняння Арреніуса від ступеня завершеності реакції. Значення параметрів, які були визначені на основі ізоконверсійного аналізу та використання рів. (5), наведено у табл.1.

Таблиця 1

Параметри рівняння Шостака-Берггрена для композиції ГМДІ/ЕД-20 з різним вмістом ТЕА

$C_{TEA}$ , мас. %	$n$	$E$ , кДж/моль	$A\cdot 10^{-5}$ , с <sup>-1</sup>	$k^{393}$ , хв. <sup>-1</sup>
1	1,27±0,04	24,04±0,19	0,149±0,003	0,154
2	1,34±0,06	27,18±0,22	0,423±0,013	0,166
3	1,41±0,06	33,70±0,20	3,675±0,075	0,197
4	1,38±0,05	30,01±0,16	1,300±0,030	0,217

Аналіз цих результатів, а також порівняння залежностей параметрів рів. (3) від  $\alpha$  приводить до несподіваного результату: прискорення реакції супроводжується одночасним зростанням як передекспоненціального множника, так і енергії активації. Тим не менш, порівняльний аналіз констант швидкостей за  $T=393$  К ( $k^{393}$ , табл.1), які включають обидва параметри  $A$  і  $E$ , а також для інших температур (рис.5), вказує на закономірне підвищення швидкості реакції зі зростанням  $C_{TEA}$ .

Відсутність можливості коректного спрямлення в логарифмічних координатах (рис.5 б) свідчить про те, що визначення порядку цього процесу за концентрацією триетиламіну згідно з класичними підходами неможливе. За цих обставин стає зрозумілим, чому в літературі є стільки суперечливих даних щодо оцінки цього ефекту (порядок за каталізатором дорівнює від 0,5 до 2,0).

Незважаючи на те, що тримеризація активно відбувається за умови підвищених температур, попередня витримка композицій за  $T=293\pm 2$  К приводить до значного прискорення цього процесу. Цей ефект, який є відомим щодо тримеризації діізоціанатів, пов'язують із формуванням та трансформацією активних центрів, що відбувається за участю компонентів реакційної маси. У табл.2 наведено дані, які відображають вплив цього чинника на кінетику процесу.

Таблиця 2

Параметри рівняння Шестака-Берггрена для композиції ГМДІ/ЕД-20/ТЕА 85:15:3 з різним часом попередньої витримки композицій

Час витримки, год.	$n$	$E$ , кДж/моль	$A$ , с <sup>-1</sup>	$k^{393}$ , хв. <sup>-1</sup>
0.5	1,41±0.06	33,70±0,20	$(3,675\pm 0,075)\times 10^5$	0,197
4	1,44±0.06	39,45±0,12	$(2,250\pm 0,090)\times 10^6$	0,214
7	1,50±0.06	41,18±0,14	$(3,961\pm 0,050)\times 10^6$	0,221
24	1,69±0.08	58,91±0,11	$(1,290\pm 0,040)\times 10^9$	0,316

Примітка: довірчий інтервал було визначено використовуючи шість значень температур в інтервалі 388÷413 К.

Представлені результати свідчать, що аналогічно з впливом концентрації ТЕА, прискорення реакції супроводжується одночасним збільшенням параметра  $n$  (зменшення біекспоненціальності або індукційного періоду) та обох параметрів рівняння Арреніуса. Слід зазначити, що витримка композицій за кімнатної температури не супроводжується суттєвими змінами значень теплових ефектів, концентрації ізоціанатних груп (за даними інфрачервоної спектроскопії) та температур склування зразків, що були визначені після їх тверднення. Таким чином, цей чинник впливає тільки на кінетику тверднення внаслідок трансформації активних центрів за участю компонентів потрійної системи, але механізм тримеризації залишається незмінним.

За для аналізу впливу природи ЕО на кінетику тримеризації ГМДІ поряд із промисловою діановою смолою ЕД-20 були використані такі епоксидні олігомери: тригліцидиловий етер ізоціанурової кислоти (ТГЕІК) та тригліцидиловий етер гліцерину (зарубіжний промисловий олігомер Ерон-812). За умови збереження вихідного співвідношення ГМДІ/ЕО/ТЕА передбачалось дослідити, яким чином функціональність, епоксидне число та природа ЕО можуть впливати на кінетичні параметри. Враховуючи, що на відміну від кристалічного, хімічно чистого ТГЕІК, промислові олігомери можуть містити остаточну вологу, також були досліджені композиції на основі ЕД-20 та Ерон-812, які попередньо осушувались у тонкому шарі за температури 383 К у вакуум-камері. Втрата маси цих олігомерів складала 0,1 та 4,0 мас.% (зразки з індексом "в").

Результати, які було встановлено за аналогічним алгоритмом вимірювань та розрахунків, наведено в табл.3.

Таблиця 3

Параметри рівняння Шестака-Берггрена для композицій з різним типом ЕО

Тип ЕО	$n$	$E$ , кДж/моль	$A$ , с <sup>-1</sup>	$K^{393}$ , хв. <sup>-1</sup>
ЭД-20	1,52±0,06	54,53±0,11	(2,884±0,104) × 10 <sup>8</sup>	0,271
ЭД-20в	1,48±0,07	45,31±0,14	(1,530±0,069) × 10 <sup>7</sup>	0,241
Ерон-812	1,57±0,09	53,43±0,12	(2,581±0,202) × 10 <sup>8</sup>	0,339
Ерон-812в	1,49±0,07	49,94±0,12	(7,916±0,340) × 10 <sup>7</sup>	0,303
ТГЕІК	1,34±0,03	32,57±0,22	(2,417±0,160) × 10 <sup>5</sup>	0,109

Враховуючи наявність у структурі ТГЕІК третинного аміну, а також можливість участі в реакції тримеризації ізоціануратного гетероциклу (гіпотеза щодо існування "матричного" каталізу розглядалась у декількох ранніх дослідженнях [3]), можливо було очікувати найбільшої реакційної здатності цієї композиції. Але результати табл. 3 свідчать, що композиція на основі цього олігомеру має найменше значення  $n$  і  $k^{393}$ , а найбільш значний вплив на прискорення реакції тримеризації обумовлює присутність протонодонорів як у структурі ЕО (вторинні гідроксильні групи), так і у формі остаточної вологи, внаслідок чого найбільша швидкість процесу тримеризації спостерігається у зразка на основі Ерон-812. Додаткова очистка ЕО приводить до збільшення індукційного періоду реакції (зменшення  $n$ ) та одночасного зменшення констант швидкості процесу  $k^{393}$ .

Таким чином, одержані результати дозволяють розглянути блочну тримеризацію ізоціанатів як дуже складний процес, як із точки зору вибору прийнятної кінетичної моделі, так і з точки зору особливостей, які залежать від різноманітних експериментальних чинників. Врахування таких особливостей дозволяє пояснити, чому на даний час опубліковані дані та висновки містять суперечливу, а іноді й зовсім протилежну інформацію.

Другий важливий момент було встановлено на основі порівняльного аналізу результатів калориметричних вимірювань. Він полягає в існуванні практично універсальної парної кореляції між параметрами рівняння Арреніуса як у випадку використання ізоконверсійного аналізу (рис.3 б), так і у випадку використання рівняння Шестака-Берггрена як кінетичної моделі (табл.1-3). Найчастіше такий феномен пояснюють існуванням компенсаційного ефекту внаслідок того, що математичне визначення цих параметрів не є статистично незалежною процедурою. Але

[3]. Кинетика и механизм циклической тримеризации изоцианатов на каталитической системе третичный амин – окись алкилена / Р.П. Тигер, И.Г. Бадаева, С.П. Бондаренко, С.Г. Энтелис // Высокомолек. соед., Сер. А – 1977. – Т. 19, № 2. – С.419-427.

накопичений експериментальний матеріал щодо вивчення кінетики хімічних процесів у низькомолекулярних системах дав змогу зробити принципово новий підхід, згідно з яким така кореляція відповідає існуванню так званої “ізокінетичної температури”, значення якої відповідає зворотній тангенса кута нахилу прямолінійної залежності в координатах  $\ln(A_i)=f(E_i)$ . Походження цього феномену залишається дискусійним у сучасній фізикохімії, але одна з теорій відносить це значення до температури початку активної фази хімічного процесу, яка може бути пов’язана з досягненням необхідних реологічних умов, формуванням активної форми каталітичного комплексу тощо. Відповідно калориметричним вимірюванням у неізотермічних умовах температура початку реакції є залежною від швидкості нагрівання (рис.1), але очевидно, що її значення має бути меншим за таке, що визначається експериментально навіть у разі найменшої величини цього параметра. У рамках цих міркувань стає можливим пояснити несподіваний на перший погляд результат, чому ефекти, які приводять до підвищення швидкості процесу тримеризації, завжди супроводжуються зростанням обох параметрів рівняння Арреніуса. На рис.6 наведено схему, що пояснює два принципових випадки щодо існування ізокінетичної температури та можливих сценаріїв зростання константи швидкості хімічної реакції.

Відповідно до теорії молекулярних зіткнень, значення передекспоненціального множника розглядається як константа швидкості, що характеризується максимально можливим числом зіткнень за  $T \rightarrow \infty$ , а значення енергії активації враховує активну частку зіткнень, що супроводжуються хімічною взаємодією. Таким чином, якщо загальне число зіткнень залишається інваріантним (наприклад, у разі варіювання концентрації або природи каталізатора), ізокінетичній температурі відповідає умова  $T \rightarrow \infty$ , що передбачає незалежність  $\ln(A)$  від  $E$ , а зростання константи швидкості є можливим тільки завдяки зменшенню значення енергії активації (класична схема, рис.6 а). Навпаки, якщо ізокінетична температура існує і її значення нижче експериментального інтервалу вимірювань (це може бути дійсним для всіх калориметричних експериментів, що базуються на визначенні теплових ефектів), збільшення константи швидкості є можливим тільки за умови одночасного зростання як передекспоненціального множника, так і енергії активації (рис.6 б).

У **третьому розділі** “ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ МОНОМЕРІВ НА КІНЕТИКУ ТА ВЛАСТИВОСТІ АЛІФАТИЧНИХ ПОЛІІЗОЦІАНУРАТІВ” обговорюються результати дослідження кінетики формування поліізоціануратів залежно від функціональності мономерів та вплив цього чинника на кінцеві властивості полімерних сіток. Основною метою цього етапу досліджень було вивчення процесу тримеризації ГМДІ та ізоціанурату ГМДІ за допомогою методу діелектричної спектроскопії, що обумовлено зростанням популярності цього методу вивчення кінетики формування тривимірних полімерів, завдяки впровадженню техніки використання заглибних мікроконденсаторів

На основі аналізу літературних даних, а також з метою спрощення складу композиції, як каталізатор використовували гексабутилдистанумоксид (ГБДСО), який хоча і характеризується порівняно невисокою каталітичною дією, але, по-перше, є дуже селективним з точки зору, практично, кількісного виходу ізоціанурату, а, по-друге, кінетична схема тримеризації в цьому випадку є значно простішою порівняно з системою епоксид-третинний амін. За умови повного протікання реакції тримеризації, можна очікувати дотримання наступної схеми формування поліізоціануратної структури:

Оскільки ізоціанатні групи обох мономерів є розділеними шістьма метиленовими групами, можна сподіватися, що їх реакційна здатність повинна бути приблизно однаковою. Таким чином, потенційні відмінності у кінетиці тримеризації та кінцевих властивостях можуть бути залежними від функціональності (2 і 3 для мономера Д і Т, відповідно) та їхніх реологічних характеристик.

Виходячи з дуже великого часу тримеризації ізоціанатів у присутності 2 мас.% ГБДСО, визначення теплового ефекту цього процесу за допомогою мікро-калориметрії не є можливим. Але на відміну від ГМДІ, який кристалізується за низьких температур, тример ГМДІ є сполукою, яка переходить у разі охолодження до стану скла з температурою склування  $T_{g0}=198,6$  К. Ця обставина дає можливість простежити еволюцію температури склування в межах усього інтервалу конверсій ізоціанатних груп на протязі ізотермічної витримки композиції за  $T=373$  К. Як було

встановлено, цей процес може бути задовільно представлений у координатах рівняння Ді Бінедетто, яке пов'язує температуру склування зі ступенем завершеності реакції (рис.7):

$$\alpha_i = \left[ \lambda \frac{T_{g\infty} - T_{gi}}{T_{gi} - T_{g0}} + 1 \right]^{-1} \quad (8)$$

де  $T_{g\infty}$  – температура склування, яка відповідає максимальному значенню ступеня завершеності реакції;  $\lambda = \Delta C_{p\infty} / \Delta C_{p0} = 0,46$  – співвідношення стрибків теплоємності.

Як видно з даних, наведених на рис. 7, температури склування асимптотично наближуються до граничного значення, яке є меншим порівняно з  $T_g$  зразка, тверднення якого відбувалося шляхом ступінчастого нагрівання до температури 493 К. Це значення для поліізоціанурату ГМДІ становить 405,5 К, що значно перевищує температуру тверднення 373 К. З урахуванням цього ефекту рівняння (8) було трансформовано з припущенням, що досягнення максимального ступеня завершеності реакції неможливе внаслідок переходу реакційної маси у склоподібний стан.

$$T_{gi} = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0}) \lambda \alpha_{max} (1 - \exp(-k\tau_i))}{1 - (1 - \lambda) \alpha_{max} (1 - \exp(-k\tau_i))} \quad (9)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції (год.<sup>-1</sup>),  $\alpha_{max}$  – максимальна ступінь завершеності реакції за температури ізотермічного експерименту.

Як видно з даних рис.7, використання рів. (9) (наведено у формі безперервних ліній) добре відповідає експериментальним результатам та дозволяє оцінити значення необхідних коефіцієнтів:  $\alpha_{max} = 0,94 \pm 0,01$ ;  $k = (3,6 \pm 0,4) \times 10^{-2}$  год.<sup>-1</sup>. Слід відзначити, що останнє значення майже в два рази нижче, ніж у випадку тримеризації ГМДІ (відповідно до даних, що були опубліковані раніше [4]), що свідчить про зниження реакційної здатності з підвищенням молекулярної маси ізоціанурату ГМДІ.

На рис. 8 наведено залежності дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності, а також електропровідності від часу тверднення за різних частот вимірювання. Загальний вид змін, які відбуваються під час ізотермічного ( $T=373$  К) тверднення, є типовим порівняно з аналогічними результатами для інших термореактивних систем. Параметр  $\epsilon'$  монотонно зменшується з підвищенням часу тверднення, тоді як поведінка  $\epsilon''(\tau)$  та  $\sigma(\tau)$  характеризується наявністю екстремумів, розташування яких є залежним від частоти вимірювань внаслідок впливу зростаючого значення температури склування та перекривання ефектів, що пов'язані з електропровідністю та  $\alpha$ -релаксацією.

Доки реакційна маса знаходиться в рідкому стані (час втрати текучості композицій показано стрілками), часова залежність  $\epsilon'$  є практично незалежною від частоти та добре описується рівнянням прямої  $\epsilon' = \epsilon'_0 - k_\epsilon \times \tau$ . Кутовий коефіцієнт цієї залежності можна розглядати як кінетичний параметр, оскільки зменшення діелектричної сталої означає зменшення середнього значення дипольного вектора, відповідно до відомого рівняння Фрьоліха-Кірквуда. Така поведінка є типовою для термореактивних систем, тверднення яких супроводжується формуванням функціональних груп, дипольний момент яких є меншим порівняно з групами, які вступають у хімічні перетворення (NCO сполучення в структурі ізоціануратів та ізоціанатні групи в розглянутому випадку).

Аналогічний підхід було здійснено щодо значень діелектричних втрат, які відповідають розташуванню максимуму на рис.8б. Встановлено, що частотне положення максимумів відповідає експонентній залежності  $F_{max} = F_0 \exp(-k_\tau \times \tau)$ , яка добре спрямляється у напівлогарифмічних координатах. У цьому рівнянні  $F_0$  відповідає початковому значенню часу основного переходу, що виходить із

[4]. Назарова И.И. Изучение процесса полициклотримеризации алифатических изоцианатов, молекулярной подвижности и структуры продуктов реакции методом ЯМР-релаксации. / И.И. Назарова, С.М. Батурин // Высокомолек. соед., Сер.А – 1993. – Т.35, №12. – С.1935-1940.

простого співвідношення  $\tau_{max}=1/2\pi F_{max}$ ;  $k_\tau$  – параметр, пропорційний швидкості зростання часу  $\alpha$ -релаксації.

Значення електропровідності, що вимірюється в процесі тверднення, є залежними від декількох ефектів, а саме: від внесків, що пов'язані з рухливістю йонів, здатністю диполів до орієнтації, а також із явищами на границі зразок-електрод. У початковий період реакції (до гелеутворення), коли дипольний внесок є відсутнім, зменшення  $\sigma$  розглядається як залежне від зростання в'язкості реакційної маси ( $\sigma \sim 1/\eta$ ), що дає змогу використовувати феноменологічне рівняння:

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

де  $\sigma_0$  – електропровідність у початковий час реакції;  $\tau_{gel}$  – час переходу системи в гель;  $x$  – критичний показник.

Експериментальні дані свідчать, що на відміну від більшості епокси-амінних композицій, для котрих рівняння (10) є дійсним, у реакції тримеризації його використання можливе тільки у випадку тверднення ГМДІ (показано штриховою лінією на рис.8 в), тобто його придатність залежить від початкового значення в'язкості системи. Отримані параметри представлено в табл. 4.

Таблиця 4

Електричні параметри композицій

Зразок	$\epsilon'_0$	$k_\epsilon$ , год. <sup>-1</sup>	$F_0$ , Гц	$k_\tau$ , год. <sup>-1</sup>	$\sigma_0$ , См/см	$\tau_{gel}$ , год.	$x$
Д	10,57	0,404	$2,76 \cdot 10^{10}$	0,531	$1,31 \cdot 10^{-7}$	11,9	3,40
Т	6,65	0,253	$2,06 \cdot 10^7$	0,241	-	-	-

Ці результати добре підтверджують вихідну гіпотезу, а саме, що тример ГМДІ може бути розглянутий як проміжний продукт тримеризації з 50% конверсією ізоціанатних груп порівняно з ГМДІ. Внаслідок цього параметри, що характеризують початковий стан композицій ( $\epsilon'_0$ ,  $F_0$ ), є закономірно більшими для зразка Д. Але параметри, що відображають швидкість змін цих характеристик ( $k_\epsilon$ ,  $k_\tau$ ), свідчать, що двофункційний ГМДІ має більшу реакційну здатність до реакції тримеризації, що добре корелює з даними, які одержані методом ДСК. Цікаво зазначити, що обидва лінійні рівняння, в яких ці параметри є кутовими коефіцієнтами, дають практично універсальну точку перетину з часом  $\tau \approx 26$  годин, із якого зменшення  $\epsilon'$  та  $F_{max}$  ГМДІ починає випереджати динаміку змін відповідних характеристик зразка Т.

Задля оцінки впливу структури вихідних мономерів на кінцеві властивості ГПС окрім параметрів процесу склування, визначених методом ДСК, зразки було досліджено методом динамічного термічного аналізу у формі температурних та частотних залежностей модуля зсуву та тангенса механічних втрат (рис. 9, 10).

З даних дослідження зразків у неізотермічному режимі було визначено температури максимуму тангенса механічних втрат ( $T_{max}$ ) та ширину  $\alpha$ -релаксації ( $\Delta T$ ), яку розраховували як температурний інтервал напіввисоти за  $T_{max}$ . З даних ізотермічних експериментів, на підставі аналізу температурної залежності частоти, що відповідає розташуванню максимумів на рис.10, були оцінені коефіцієнти рівняння Фогеля-Фулчера-Таманна:

$$F_{max} = F_0 \exp \left( - \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (11)$$

За умови різного розташування температурних залежностей  $F_{max}(1/T)$  розрахунок значення безрозмірного параметра  $D$ , який характеризує “крихкість” процесу склування, здійснювали за співвідношенням  $D=B/T_0$  та оцінювали характеристичну температуру  $T^*$ , яка відповідає значенню  $F_{max}=10^{-2}$  Гц. Таблиця 5 містить також значення щільності зразків ( $\rho^{295}$ ), значення середньочислової маси структури сітки, що приходить на 1 вузол ( $M_c$ , рівняння Нільсена) та параметри склування, визначені методом ДСК ( $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ).

Властивості полімерних сіток

Зразок	$\rho^{295}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{\max}$ , К	$\Delta T$ , К	$T_g$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/г·К	$D$	$T_0$ , К	$T^*$ , К	$M_c$ , г/моль
Д	1,2381	408,5	10,3	405,5	0,180	6,94	334,2	397,1	275
Т	1,2331	385,4	22,7	389,5	0,190	6,00	329,2	382,7	305

Порівняльний аналіз властивостей підтверджує коректність вихідної гіпотези, а саме, що незалежно від функціональності вибраних мономерів повинна формуватися однакова структура полізоціанурату (див. схему на стор.13). Більшість значень параметрів зразків Д і Т є дуже близькими (рівень значень модуля зсуву в склоподібному стані (рис. 9 а),  $\rho^{295}$ ,  $\Delta C_p$ ,  $D$ ). Спостерігаються лише незначні відхилення у значеннях характеристичних температур, але у перерахунку на ступінь завершеності реакції різниця в 16 градусів за  $T_g$  може відповідати лише приблизно 2% різниці в значеннях  $\alpha$  (тобто за межами чутливості більшості методів аналізу), враховуючи, що загальний інтервал між  $T_{g\infty}$  та  $T_{g0}$  тримера ГМДІ складає більше 200 градусів, а значення  $\lambda$  у рівнянні Ді Бенедетто дорівнює 0,46. Тим не менш, зразок Т демонструє суттєво більш широкий інтервал переходу  $\Delta T$  (рис. 9 б) та трохи менші значення модуля зсуву у високоеластичному стані, внаслідок чого – відповідно більші значення  $M_c$ , що характеризують щільність зшивання. Причина цього полягає в особливостях тримеризації ізоціанатів у присутності ГБДСО, відповідно до яких реакційна маса до глибоких ступенів перетворення характеризується присутністю вихідних мономерів (характерна ознака полімеризаційного процесу). Таким чином, вихідна в'язкість тримера ГМДІ, яка суттєво більша порівняно з відповідним двофункціональним ГМДІ, може бути основною причиною встановлених відмінностей, оскільки досягнення максимально високих значень  $\alpha$  та вірогідність реакції формування переважно ізоціануратних циклів, що потребує участі трьох функціональних груп, залежить від рухливості мономерів у матриці сітки, що формується.

У **четвертому розділі** “РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ В ГЕТЕРОЦИКЛІЧ-НИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТКАХ ЗІ ЗМІННОЮ ЩІЛЬНІСТЮ ЗШИВАННЯ” наведені результати дослідження релаксаційних переходів у модельній системі ГПС зі змінною щільністю зшивання.

Оцінка впливу щільності зшивання на властивості полімерних сіток відноситься до класичних задач дослідження цього типу високомолекулярних сполук. Але моделювання топологічної будови більшості класів сітчастих полімерів завжди супроводжується невизначеністю – яким чином розділити ефекти, що можуть бути пов'язані з одночасним варіюванням як молекулярного, так і топологічного рівнів структурної організації. За таких обставин можливі інші труднощі, які пов'язані зі специфікою методу дослідження релаксаційних характеристик. Наприклад, у разі використання методу ДРС система повинна бути “активною” до дії електричного поля, тобто мати набір диполів, розморожування рухливості яких є функцією відгуку за умови використання цього методу. З іншого боку, використання жорстко-ланцюгових полімерів із високими значеннями температури склування є причиною, чому аналіз основного переходу ускладнюється накладенням процесу йонної провідності, вплив якого збільшується пропорційно абсолютним значенням температури.

На підставі сучасного стану цієї проблеми було синтезовано ряд аліфатичних ГПС на основі композицій ГМДІ та гексилізоціанату (ГІ) (каталізатор ГБДСО), в якому за вихідним співвідношенням компонентів передбачається можливість широкого варіювання співвідношення гетероциклів у сітчастих ( $N$ ) або лінійних ( $L$ ) елементах структури за умови збереження молекулярної будови системи в цілому. Припущення ідеалізованого протікання кополімеризації (передбачається, що у структурі гетероцикла може бути тільки одна молекула ГІ та досягається повна конверсія всіх ізоціанатних груп) дозволяє здійснити декілька теоретичних розрахунків (табл.6) на основі наступної хімічної будови ГПС

Розрахункові та структурні параметри модельної системи

ГМДІ:ГІ молі	$N/L$ мас. %	$\langle M_R \rangle$ г/моль	$M_c$ г/моль	$P$ %	$\rho^{295}$ г/см <sup>3</sup>	$\Delta V$ %	КМУ <sup>295</sup>
1:1	0:100	295	$\infty$	42,7	1,1483	16,3	0,679
1.5:1	25:75	284	1137	44,3	1,1750	16,8	0,688
2:1	40:60	278	695	45,3	1,1876	16,8	0,691
3:1	57:43	270	473	46,6	1,2000	16,6	0,694
1:0	100:0	252	252	50,0	1,2381	16,0	0,699

Дані табл. 6 свідчать про досить невелику різницю між значеннями  $\langle M_R \rangle$  та  $P$  (маса елементарної ланки, що доводиться на 1 гетероцикл, та масова частка полярної складової, відповідно) порівняно зі значеннями  $M_c=\infty$  та  $M_c=252$ , які відповідають формуванню лінійного (ГМДІ:ГІ 1:1) та максимально зшитого поліізоціанурату (гомополімер ГМДІ). Слід зазначити, що блочне формування зразків характеризується практично універсальним значенням контракції у процесі тверднення ( $\Delta V$ ), тобто зберігається вихідна пропорційність залежності щільності від складу, а коефіцієнт молекулярної упаковки (КМУ<sup>295</sup>) за кімнатної температури закономірно збільшується зі зростанням співвідношення  $N/L$ .

Частотні вимірювання ( $10^{-1} < F < 10^5$  Гц) дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) частини комплексної діелектричної проникності ( $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ) здійснювали в ізотермічних умовах за кожної температури в інтервалі  $123 < T < T_g + 70$  К (рис.11).

Релаксаційні спектри всіх п'яти зразків характеризуються наступними загальними характеристиками. У разі низьких температур спостерігається наявність  $\beta$ -релаксації у формі невеликого за інтенсивністю максимуму чи сходинки для  $\epsilon''$  та  $\epsilon'$ , відповідно. У разі підвищених температур спостерігається більш сильний ефект, відповідний за перехід полімеру у високоеластичний стан ( $\alpha$ -релаксація). Температурне розташування та інтенсивність цього переходу є залежними від щільності зшивання та явища йонної провідності (позначено як  $\sigma$ ), вплив якої зростає з підвищенням температури та зниженням частоти вимірювання.

Аналіз параметрів  $\alpha$ -релаксації здійснювали у формі частотних залежностей за різних температур із використанням відомого рівняння Гавріляка-Негамі, яке враховує існування електричної провідності ( $\sigma$ ):

$$\epsilon^* = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^b]^c} + \epsilon_\infty - i \frac{\sigma}{\epsilon_{vac}\omega^s} \quad (12)$$

де  $\omega = 2\pi F$  – циклічна частота;  $\epsilon_0$  та  $\epsilon_\infty$  – значення релаксованої ( $\omega=0$ ) та нерелаксованої ( $\omega=\infty$ ) діелектричної сталої;  $b$  та  $c$  – параметри, що характеризують форму функції розподілу часу релаксації;  $\tau_{HN}$  – центральний час функції розподілу;  $\epsilon_{vac}$  – стала діелектричної проникності вакууму ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф);  $s$  – параметр, що залежить від механізму провідності.

Параметри рів. (12) визначали шляхом підгонки одночасно до експериментальних значень обох складових комплексної діелектричної сталої, що забезпечує не тільки добру відповідність до експериментальних залежностей одного з параметрів, але також їх парну кореляцію у формі комплексної залежності. Вплив щільності зшивання розглядали з точки зору аналізу інтенсивності релаксації ( $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ ) та залежності параметрів форми функції розподілу (рис.12), а також порівняльної оцінки температурних залежностей часу релаксації за рів. (12) (рис.13).

Як і очікувалося зі збільшенням щільності зшивання спостерігається закономірне зменшення інтенсивності  $\alpha$ -релаксації, що відбиває зменшення здатності диполів до орієнтації внаслідок обмеження сегментальної рухливості (цей ефект є наглядним також на рис.13). Зменшення  $\Delta\epsilon$  майже в чотири рази спостерігається для зразків крайніх співвідношень, тобто від лінійного до максимального зшитого поліізоціанурату.

Відповідно сучасної теорії Шонхалса-Шлосера параметри  $b$  і  $c$  рів. (12), які довгий час розглядалися лише як коефіцієнти, що характеризують геометрію функції розподілу, мають

фізичний сенс з точки зору кількісної оцінки масштабу взаємодії структурних одиниць, які відповідають за проявлення  $\alpha$ -релаксації. За цим підходом були запропоновані скейлінгові параметри  $m$  і  $n$ , математичне визначення яких здійснюється за простими співвідношеннями  $m=b$  і  $n=b \times c$ . Як можна бачити на рис.12, збільшення частки сітчастого компонента структури супроводжується закономірним зменшенням скейлінгових параметрів. Цей ефект позначає, що зростання щільності зшивання приводить до одночасного підсилення як рівня міжмолекулярної взаємодії (зменшення  $m$ ), так і рівня дрібномасштабних взаємодій (зменшення  $n$ ).

Розроблення теорій склування та пошук універсальної класифікації сполук, які характеризуються переходом “скло – рідина”, залишаються фундаментальними проблемами характеристики аморфних, у тому числі полімерних, систем. Один із підходів щодо такої класифікації базується на аналізі температурної залежності часу релаксації, яка на відміну від низькотемпературних переходів відрізняється нелінійністю та неекспоненціальністю (рис.13). Зважаючи на це, запропоновано використовувати декілька параметрів, які визначаються шляхом аналізу коефіцієнтів рівняння Фогеля-Фулчера-Таманна. Завдяки порівняльному аналізу цих параметрів використовується класифікаційна схема Енжелла, згідно з якою  $\alpha$ -релаксація оцінюється як “сильний” (максимально наближений до арреніусовської залежності), або як “крихкий” релаксаційний перехід (найбільш скривлені залежності в координатах логарифма часу релаксації від оберненої температури).

За даними рис.13 збагачення системи тривимірними структурами приводить до закономірного зміщення релаксації в бік підвищених температур, що відповідає традиційним залежностям температури склування від  $1/M_c$  (рівняння Фокса), або рівнянню Каучмена, яке оригінально було запропоновано для кополімерів із повною сумісністю компонентів. Одночасно зростає кривизна залежностей, що особливо чітко спостерігається у разі нормування даних у координатах  $\log(\tau_{\max})=f(T^*/T)$  (показано на вставці), де  $T^*$  – температура, за якої час релаксації дорівнює 100 секунд (еквівалент температури склування, що визначається методами релаксаційної спектроскопії). Для кількісної оцінки цього ефекту були розраховані декілька безрозмірних параметрів, що характеризують процес  $\alpha$ -релаксації в рамках концепції “сильного – крихкого” склування. Таблиця 7 окрім параметрів  $T_0$ ,  $B$ , безпосередньо знайдених за рів. (10), містить значення  $D=B/T_0$ , “індекс крутості”  $m=BT^*(T^*-T_0)^{-2}$ , та  $F_{1/2}=(2T^*/T_{1/2})-1$ , де  $T_{1/2}$  – температура за якої  $\tau_{\max}=10^{-6}$  с, що відповідає умовній середині температурного інтервалу залежностей часу  $\alpha$ -релаксації, якщо припустити, що її граничні значення знаходяться в межах між  $\tau_{\max}=10^{-14}$  с ( $F_{\max}=10^{14}$  Гц – максимальна частота коливань елементарного зв'язку за  $T \rightarrow \infty$ ) та  $\tau_{\max}=10^2$  с за  $T^*$ .

Таблиця 7

Параметри  $\alpha$ -релаксації, що визначені з діелектричних вимірювань

$N/L$	$T_0$ , К	$T^*$ , К	$B$ , К	$D$	$m$	$F_{1/2}$	$\beta_{KWW}$
0:100	193,0	291,6	3632	18,82	109	0,49	0,43
25:75	223,5	311,9	3256	14,57	130	0,56	0,39
40:60	239,7	322,3	3044	12,70	144	0,59	0,37
57:43	255,3	333,0	2864	11,22	158	0,62	0,37
100:0	276,8	351,3	2746	9,92	174	0,65	0,29

Результати рис.13 та табл. 7 свідчать, що незалежно від способу аналізу температурних залежностей часу  $\alpha$ -релаксації збільшення щільності зшивання приводить до закономірного зростання “крихкості” склування або його кооперативності, що добре корелює з поведінкою скейлінгових параметрів (рис.12 б, в). Порівняння безрозмірних параметрів із існуючими у літературі даними [5] дозволяє оцінити, наскільки зшивання приводить до проявлення цього ефекту. Наприклад, найбільш “крихким” склуванням відрізняється полівінілхлорид ( $m=191$ ), тоді як “сильними” склоутворюючими полімерами в рамках цієї класифікаційної схеми є

[5]. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. / R. Bohmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek // J. Chem. Phys. – 1993. – V.99, N5. – P.4201-4209.

полігексаметилметакрилат та політетраметиленоксид ( $m=34-35$ ). Таким чином, максимально зшитий поліізоціанурат ( $N/L$  100:0) відповідає досить “крихкому” склуванню ( $m=174$ ), тоді як умовно лінійний ( $N/L$  0:100) має значення  $m=109$ , що є типовим для таких гнучколанцюгових полімерів як полібутадієн ( $m=107$ ) та полідиметилсилоксан ( $m=100$ ).

Метод динамічного механічного аналізу (ДМА) використовували з метою порівняння характеристик релаксаційних переходів, що визначаються за його допомогою, з даними ДРС, а також для оцінки значення  $M_c$ , що є можливим тільки за умови дослідження властивостей сіток у високоеластичному стані.

Як і очікувалося, збільшення щільності зшивання супроводжується закономірним зміщенням розташування максимуму тангенса механічних втрат ( $T_{\max}$ ) у бік підвищених температур та зменшенням висоти цього параметра за  $T_{\max}$  (рис.14). Слід відзначити, що рівень абсолютних значень модуля зсуву у склоподібному стані залишається практично інваріантним від складу ГПС ( $G' \sim 10^3$  МПа), тоді як ці значення у високоеластичному стані, по-перше, є залежними від співвідношення  $N/L$ , а, по-друге, демонструють очевидні тенденції до зростання з підвищенням температури, як це передбачає класична теорія високо-еластичності. Також привертає увагу те, що на відміну від існуючих уявлень, зшивання приводить не до розширення інтервалу основного переходу (оцінювали як температурний інтервал  $\Delta T$ , що відповідає напіввисоті  $\tan\delta_{\max}$ ), а до зменшення цього параметра. Виходячи із симетричності залежності  $\tan\delta(T)$ , для порівняльної оцінки інтенсивності  $\alpha$ -релаксації використовували параметр  $\Delta S = \Delta T \times \tan\delta_{\max}$ .

Окрім даних, що були отримані з неізотермічних експериментів, оцінюючи температурні залежності частоти максимуму  $\tan\delta_{\max}$  за рів. (11) використовували результати ізотермічних вимірювань (табл. 8). Для розрахунків середньочислової молекулярної маси міжвузлового сегмента ( $M_c$ ) було запропоновано декілька підходів, що ґрунтуються на використанні рівняння Флорі ( $M_{c1}$ ) або емпіричного рівняння Нільсена ( $M_{c2}$ ) з урахуванням можливого впливу на значення модуля зсуву у високоеластичному стані внеску фізичних зачеплень.

Таблиця 8

Параметри модельної системи, що визначені з ДМА вимірювань

$N/L$	$T_{\max}$ , К	$\Delta S$ , К	$B$ , К	$T_0$ , К	$T^*$ , К	$D$	$m$	$M_c$ (теор), г/моль	$M_{c1}$ (експ), г/моль	$M_{c2}$ (експ), г/моль
0:100	304,3	30,6	2726	218,9	292,9	12,45	146	$\infty$	7044±1076	$\infty$
25:75	321,9	21,0	2612	241,3	312,2	10,82	162	1137	1515±117	1040±140
40:60	329,3	20,2	2732	246,8	320,9	11,07	160	695	904±30	612±24
57:43	346,9	18,2	2779	262,2	337,6	10,60	165	473	452±11	394±17
100:0	408,5	10,3	2319	334,2	397,1	6,94	233	252	264±3	300±2

Примітка: розраховуючи  $M_c$ , середні значення та довірчий інтервал оцінювали шляхом статистичного оброблення результатів ізотермічних вимірювань за сьома частотами в інтервалі  $10^{-1} < F < 10^1$  Гц.

Аналіз одержаних результатів свідчить, що параметри, які характеризують процес склування з точки зору температурної залежності часу релаксації, чітко корелюють із даними, що були отримані діелектричними вимірюваннями. Тобто попередній висновок, що зростання щільності зшивання має супроводжуватися зростанням “крихкості” склування, підтверджують також дані методу ДМА, про що свідчить зменшення параметра  $D$  або збільшення параметра  $m$  із підвищенням вмісту сітчастого компонента.

Другий важливий експериментальний факт полягає у тому, що зі збільшенням співвідношення  $N/L$  одночасно спостерігається як зменшення інтенсивності, так і зменшення температурного інтервалу  $\alpha$ -релаксації. Це також підтверджується даними методу ДСК, за якими параметр  $\Delta T$  складає 10,9 та 5,7 К для умовно лінійного та максимально зшитого поліізоціанурату, відповідно. Такий ефект повністю суперечить існуючим уявленням, що

зшивання повинне супроводжуватися розширенням інтервалу основного переходу. Таким чином, початкова ідея моделювання, а саме, збереження молекулярної будови та варіювання тільки топологією сітки дозволяє виявити, що зшивання супроводжується закономірним зростанням кооперативності процесу склування, чого не вдається спостерігати, якщо керування щільністю зшивання досягається одночасною зміною молекулярної структури завдяки використанню олігомерів або зшивальних агентів різної молекулярної маси. У цьому випадку розморожування сегментальної рухливості дійсно повинне реалізовуватись у більш широкому температурному інтервалі внаслідок різної гнучкості елементів, що складають міжвузлові фрагменти сітчастої структури.

Аналіз значень  $M_c$  (табл. 8) свідчить, що незалежно від способу математичного визначення цього параметра, між теоретичними та експериментальними значеннями є очевидна кореляція, а враховуючи, що у будь-якому випадку розрахунок  $M_c$  здійснюється на підставі певних припущень, обидва результати можна розглядати як задовільні. Слід зазначити, що використання емпіричного рівняння Нільсена надає декілька занижені результати порівняно з  $M_c$  (теор) (за винятком  $N/L100:0$ ), тоді як рівняння Флорі “завищує” цей показник для перших трьох зразків серії, але дає результат близький до теоретичного для більш зшитих поліізоціануратів. Звичайно, теоретичні розрахунки структурних параметрів сіток завжди ґрунтуються на таких припущеннях як повна реалізація реакційноздатних груп, відсутність побічних процесів та формування “ідеальної” структури, яка передбачається мольним співвідношенням компонентів. Таким чином, окрім очевидних труднощів, що пов’язані з експериментальним визначенням рівноважного модуля високо-еластичності, невідповідність теоретичних та експериментальних параметрів може мати інше походження без можливості чіткого встановлення дійсної причини. Тому слід зазначити, що зразок  $N/L 0:100$ , структура якого передбачалась як лінійна, не є таким внаслідок статистичного характеру кополімеризації, що передбачає формування близько 8% низькомолекулярного ізоціанурату ГІ, через що частина ізоціанатних груп ГМДІ звільняється, формуючи рідкозшити структуру.

Важливе направлення вивчення релаксаційних явищ у неупорядкованих системах пов’язане з існуванням окрім основної  $\alpha$ -релаксації ще, як мінімум, одного низькотемпературного переходу (звичайно позначається як  $\beta$ ). На рис.15 у формі температурних та частотних залежностей наведено дані діелектричних вимірювань  $\beta$ -релаксації.

Проявлення низькотемпературного переходу має декілька особливостей. По-перше, температура цієї релаксації за незмінним значенням частоти вимірювання є незалежною від щільності зшивання (рис.15 а, б). Цей ефект також спостерігається на частотних залежностях за постійного значення температури (рис.15 в, г). По-друге, інтенсивність цього переходу зростає зі збільшенням щільності зшивання, тобто варіюванням співвідношенням приводить до абсолютно протилежного ефекту порівняно з  $\alpha$ -релаксацією. По-третє, частотні залежності характеризуються симетричністю, тобто ця залежність відповідає рівнянню Гавріляка-Негамі зі значенням  $c=1$  та без вкладу електропровідності у рів. (12). Теоретичні криві, що відповідають цьому рівнянню наведено пунктирними лініями на рис.15 в, г.

За цих ознак  $\beta$ -релаксація в розглянутій системі є типовим випадком некооперативного процесу, який реалізується внаслідок розморожування локальної рухливості фрагментів структури, що мають диполі. Справедливість цього висновку, по-перше, підтверджується даними температурних залежностей часу  $\beta$ -релаксації, які відповідають рівнянню Арреніуса  $\tau_{\max} = \tau_{\beta 0} \exp(-\Delta E_{\beta}/RT)$  (рис.16), а, по-друге, параметри цього рівняння є практично незалежними від щільності зшивання у межах  $\Delta E_{\beta} = 54,0 \div 58,3$  кДж/моль та  $\tau_{\beta 0} = 3,39 \times 10^{-17} \div 2,95 \times 10^{-16}$  с. Звертають увагу аномально низькі значення перед-експоненціального множника, які характеризують час елементарних перегрупувань за  $T \rightarrow \infty$ .

Оскільки на відміну від  $\alpha$ -релаксації локальні переходи не є кооперативними, одним із проблемних питань сучасної фізико-хімії є розгляд цього типу рухливості з точки зору молекулярного походження. Наприклад, щодо полімерних сіток на епоксидній основі, виникнення та розвиток  $\beta$ -релаксації пов’язують із появою та підвищенням концентрації вторинних гідроксильних груп. Принциповою особливістю системи, що розглядається, є та обставина, що

диполі знаходяться безпосередньо в структурі гетероциклів, концентрація яких є практично незалежною від складу ГПС (див. табл. 6). Таким чином, реалізація локальної орієнтації цих диполів може здійснюватися тільки у формі високочастотних коливань усього гетероциклу (цим типом рухливості пояснюють причину існування релаксації у полімерах із формально неполярним феніл-радикалом у структурі) або за рахунок перегрупувань, які є аналогічними за типом конформаційного переходу “ванна-крісло”, що є типовим для полімерів, які містять фрагменти циклогексану. На даний час перевірка цих можливих варіантів є дуже складною задачею з експериментальної точки зору, але враховуючи ту обставину, що збільшення щільності зшивання супроводжується закономірним зростанням інтенсивності  $\beta$ -релаксації, можна припустити, що тримеризація на глибоких ступенях перетворення приводить до формування частки гетероциклів зі структурою, що не є абсолютно планарною, і ця частка залежить від концентрації трипроміневих гетероциклів.

У п'ятому розділі “РЕЛАКСАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ В ПОЛІОКСАЗОЛІДОН-ІЗОЦІАНУРАТАХ” викладено експериментальні дані дослідження релаксаційних переходів у ГПС зі змінним вмістом гетероциклів різної хімічної будови.

Як було показано в розділі 2 використання епоксидних сполук у сукупності з третинними амінами дозволяє здійснювати тримеризацію ізоціанатів із великою швидкістю та селективністю. Одночасно варіювання кількості епоксидів у реакційній суміші надає можливість регулювати щільність зшивання, оскільки реакція утворення оксазолідонів приводить до формування лінійних ланцюгів, які залежно від функціональності цього компонента можуть бути у формі прохідних містків (структура I, функціональність епоксиду 2) або кінцевих фрагментів структури (структура II, функціональність 1).

Основна мета цього етапу досліджень полягала у встановленні, яким чином співвідношення гетероциклів різної структури та їх розташування у структурі ГПС буде впливати на характеристику релаксаційних переходів. Одночасно передбачалося виявити, якими ефектами супроводжується високотемпературне тверднення композицій, для чого діелектричні властивості вимірювали для плівок, формування яких відбувалося за температури 373 К (тобто коли переважно іде тільки реакція тримеризації) та для ГПС, формування яких здійснюється за підвищених температур, що приводить також до реакції між ізоціанатними (ізоціануратними) та епоксидними групами.

Як епоксидні компоненти використовували дигліцидиловий етер бісфенолу А (ДГЕБА) зі середньочисловою молекулярною масою 359, в якому практично відсутні вторинні гідроксильні групи (тобто виключається реакція уретаноутворення), та фенілгліцидиловий етер (ФГЕ). Отримання сіток зі структурою I здійснювали для трьох співвідношень ГМДІ/ДГЕБА – 90:10, 70:30 та 50:50 мас.%. ГПС із кінцевими оксазолідонами (структура II) була синтезована за співвідношенням ГМДІ/ФГЕ – 85:15 мас.%. Методика одержання зразків, техніка експерименту та алгоритм аналізу результатів були аналогічними тим, що представлені в розділі 4.

На рис.17 наведено температурно-частотні залежності діелектричних втрат зразка ГМДІ/ДГЕБА 70:30. Помітною особливістю цього типу ГПС є поява ще одно-го низькотемпературного переходу (позначено як  $\gamma$  на рис.17 а), який зникає за умов високотемпературного тверднення. Аналіз цієї релаксації за допомогою рівняння Гавріляка-Негамі дозволив встановити, що, по-перше, він характеризується симетричністю функції розподілу часу релаксації (тобто є некооперативним процесом), а, по-друге, температурна залежність часу релаксації відповідає рівнянню Арреніуса з параметрами близькими до таких, які були виявлені для індивідуального ДГЕБА (енергія активації становить 25,9 та 39,3 кДж/моль ГМДІ/ДГЕБА 70:30 та 50:50, відповідно). Цей результат є непрямим підтвердженням, що при відносно низькій температурі тверднення епоксидно-ізоціанатних композицій епоксидний олігомер залишається у структурі сітки у вільній формі своєрідного пластифікатора, а також пояснює причину множинності релаксаційних переходів у таких системах, яка була встановлена раніше на підставі якісного аналізу результатів методу ДМА.

Другий важливий ефект полягає в тому, що на відміну від результатів аналізу  $\beta$ -релаксації в модельній системі на основі ГМДІ та ГІ (рис.15 в, г), цей перехід у ГПС на основі

епоксиізоціанатних композицій може бути кількісно представлений тільки за допомогою суперпозицій двох функцій Гавріляка-Негамі (розщеплення  $\beta$ -релаксації чітко спостерігається на рис. 17 а), тобто є проявленням розморожування локальної рухливості декількох елементів структури сіток. Ці два процеси характеризуються близькими значеннями енергії активації  $50,0 \pm 1,5$  та  $59,3 \pm 1,5$  кДж/моль, що може бути наслідком близьких значень потенційного бар'єру реалізації рухливості диполів як у структурі оксазолідонів, так і у структурі ізоціануратів, оскільки дипольна організація в обох гетероциклах залишається у формі NCO-сполучень. Оскільки цей тип рухливості є наслідком дрібномасштабних коливань відносно невеликих за розмірами угруповань, співвідношення та взаємне розташування гетероциклів (для зразка ГМДІ/ФГЕ енергія активації  $\beta$ -релаксації становить 58,8 кДж/моль) не мають суттєвого впливу на значення цього параметра. Слід відзначити, що абсолютні значення енергії активації добре корелюють із параметрами  $\beta$ -релаксації полімерів, що мають подібні структурні елементи, а саме, для аліфатичних поліамідів (58,5-62,7 кДж/моль) та ароматичних поліестеримідів (53,1-58,9 кДж/моль).

Як і очікувалося, високотемпературне тверднення не приводить до суттєвих змін у температурно-частотному розташуванні  $\beta$ -релаксації, але виявляється у зміщенні основного переходу в бік підвищених температур (рис.17), що відбиває ефект вбудовування епоксидного компонента до структури сітки. Аналіз основного переходу, який було здійснено для частотних залежностей діелектричних параметрів у рамках рів. (12), свідчить: високотемпературне тверднення супроводжується зменшенням інтенсивності  $\alpha$ -релаксації (рис.17) та її збільшенням у разі збагачення складу композиції епоксидним компонентом (параметр  $\Delta\epsilon$ , табл. 9); підвищення концентрації оксазолідонів супроводжується зменшенням параметра  $b$ , що відображає зростання ширини переходу внаслідок залучення до процесу склування різних типів елементів структури; параметр  $c$ , який характеризує асиметричність функції розподілу часу релаксації, є менш чутливим до структурних змін, які відбуваються завдяки варіюванню співвідношенням гетероциклів; зменшення щільності зшивання супроводжується зниженням значень часу релаксації та зростанням електропровідності, тобто демонструє закономірності, які було встановлено в процесі вивчення модельної системи.

Таблиця 9

Параметри  $\alpha$ -релаксації поліізоціанурат-оксазолідонів

Зразок	$T, K$	$\Delta\epsilon$	$b$	$c$	$\tau_{HN}, c$	$\sigma_{\epsilon'}$ , C/м
ГМДІ/ДГЕБА 90:10	398	0,936	0,552	0,385	$2,63 \times 10^{-1}$	$2,20 \times 10^{-13}$
	408	0,869	0,593	0,339	$1,11 \times 10^{-2}$	$8,35 \times 10^{-13}$
	418	0,834	0,607	0,315	$9,48 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-12}$
ГМДІ/ДГЕБА 70:30	388	1,626	0,350	0,407	$2,29 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-12}$
	398	1,543	0,404	0,363	$1,82 \times 10^{-3}$	$9,04 \times 10^{-12}$
	408	1,470	0,437	0,367	$2,21 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-11}$
ГМДІ/ДГЕБА 50:50	368	2,201	0,406	0,353	$1,77 \times 10^{-2}$	$6,15 \times 10^{-12}$
	378	2,039	0,391	0,408	$6,65 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-11}$
	388	1,944	0,395	0,439	$5,53 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-11}$
ГМДІ/ФГЕ 85:15	403	0,850	0,672	0,264	$4,47 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-12}$
	418	0,813	0,510	0,395	$7,66 \times 10^{-4}$	$9,04 \times 10^{-12}$
	433	0,690	0,500	0,519	$2,45 \times 10^{-5}$	$2,69 \times 10^{-11}$

За наявності загального збереження тенденцій в результатах одночасне варіювання щільності зшивання та хімічної будови ГПС ускладнює їхню інтерпретацію в рамках концепції "сильного – крихкого" склування. Наприклад, параметр  $F_{1/2}$  складає 0,70, 0,67 та 0,74 для зразків ГМДІ/ДГЕБА 90:10, 70:30 та 50:50, відповідно, тобто не має очевидної залежності від складу ГПС. Таким чином, одночасне зменшення щільності зшивання (зменшення концентрації ГМДІ) та зростання вмісту ароматичних структур (збільшення концентрації ДГЕБА), що сприяє зростанню

жорсткості структури, приводить до накладення двох протилежних за впливом ефектів, що і позначається на одержаних результатах.

## ВИСНОВКИ

Встановлення кінетичних особливостей блочного тверднення діізоціанатів у присутності каталітичної системи епоксидний олігомер – третинний амін; створення кінетичних моделей, що описують кінетику циклотримеризації в усьому інтервалі конверсій в ізотермічному та неізотермічному режимі; вплив на кінетику тверднення таких чинників, як концентрація каталізатора, попередня витримка композицій, природа та чистота епоксидного олігомеру; комплексне дослідження релаксаційних переходів у ГПС; встановлення закономірностей релаксаційної поведінки полімерних сіток в залежності від їхньої топологічної та молекулярної будови, є актуальними задачами полімерної фізико-хімії, розв'язання яких за допомогою комплексних сучасних досліджень надає можливість не тільки розширити уявлення щодо формування та властивостей ГПС, але також поглибити розуміння явищ, які пов'язані з формуванням тривимірної структури полімерів, як особливого класу високомолекулярних сполук. Таким чином:

1. Вперше для опису кінетики блочного тверднення діізоціанатів в присутності каталітичної системи епоксидний олігомер – третинний амін запропоновано універсальну кінетичну модель, яка основана на використанні ізоконверсійного підходу та рівняння Шостака-Берггрена. Показано, що завдяки трипараметричній моделі кінетика тримеризації може бути описана в усьому інтервалі конверсій в ізотермічних та неізотермічних умовах.

2. Досліджено чинники, що впливають на швидкість реакції тримеризації та вперше показано, що кінетика формування поліізоціануратної сітки характеризується існуванням ізокінетичної температури в області 364-370 К, а прискорення процесу супроводжується одночасним зростанням параметрів рівняння Арреніуса.

3. Вперше кінетику блочної тримеризації двох- та трифункційних ізоціанатів було досліджено методом діелектричної релаксаційної спектроскопії у широкому частотному інтервалі та встановлено особливості впливу вихідної структури мономерів на закономірності еволюції діелектричних характеристик у процесі тверднення та на кінцеві властивості полімерних сіток.

4. З метою розділення ефектів, що пов'язані з хімічною та топологічною будовою полімерних сіток, вперше розроблена та синтезована модельна система на ізоціануратній основі, яка характеризується широким варіюванням щільності зшивання (від  $M_c \rightarrow \infty$  до  $M_c = 252$  г/моль) за умови збереження хімічної структури, завдяки чому показано:

- підвищення щільності зшивання приводить до закономірних змін параметрів, які характеризують процес  $\alpha$ -релаксації у рамках концепції “сильного-крихкого” склування та теорії масштабності сегментальної рухливості Шонхалса-Шлоссера;

- підвищення щільності зшивання супроводжується закономірним зростанням інтенсивності  $\beta$ -релаксації, але практично не впливає на параметри, що характеризують температурну залежність часу релаксації цього переходу;

- на основі даних диференціальної скануючої калориметрії та динамічного механічного аналізу встановлено, що збільшення щільності зшивання за умови збереження хімічної будови сіток супроводжується не розширенням, а зменшенням температурного інтервалу основного переходу, тобто підсиленням кооперативності склування;

- зростання щільності зшивання призводить до зменшення значень електропровідності у високоеластичному стані, а процес переносу йонів контролюється рівнем сегментальної рухливості полімерних сіток.

5. Завдяки дослідженню гетероциклічних полімерних сіток зі складною морфологією методом діелектричної релаксаційної спектроскопії, показано:

- множинність релаксаційних переходів у полімерних сітках на основі епоксидізоціанатних композицій є наслідком незавершеності реакції за участю епоксидного компоненту на

низькотемпературній стадії тверднення, що приводить до проявлення ще одного низькотемпературного переходу ( $\gamma$ -релаксація);

- різне співвідношення ізоціануратних та оксазолідонових гетероциклів та їх розташування в структурі сітки у формі прохідних ланцюгів або кінцевих фрагментів супроводжується ускладненням релаксаційного спектра, оскільки рухливість диполів, що знаходяться у структурі ізоціануратів та оксазолідонів, є різною з точки зору проявлення  $\beta$ -релаксаційного процесу;

- ускладнення морфології гетероциклічних полімерних сіток приводить до неможливості розділення ефектів, що пов'язані з одночасним варіюванням як топологічного, так і молекулярного рівнів структурної організації сіток, що обмежує можливості використання більшості сучасних теорій та прийомів класифікації склоподібних систем.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Крамаренко В.Ю.* Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид-третичный амин. / *В.Ю. Крамаренко* // Укр. хим. журн. – 2007. – Т.73, №11. – С.58-64.
2. *Крамаренко В.Ю.* Влияние плотности сшивки гетероциклических полимерных сеток на температурную зависимость модуля сдвига в высокоэластическом состоянии. / *В.Ю. Крамаренко* // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №2. – С.94-99.
3. *Крамаренко В.Ю.* Релаксационные переходы в гетероциклических полимерных сетках. / *В.Ю. Крамаренко, Привалко В.П.* // Полімерний журнал. – 2007. – Т.29, № 2. – С.106-112.
4. Влияние функциональности мономеров на кинетику формирования и свойства алифатических полиизоциануратов. / *В.Ю. Крамаренко, S.M. Dudkin, I. Alig, В.П.Привалко* // Высокомолек. соед., Сер.А – 2006. – Т.48, №11. – С.1957-1967.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
5. Structural characterization of heterocyclic polymer networks by low-frequency Raman scattering. / *Novikov V.N., Shebanin A.P., Azarenkov V.P., Baibak A.V., Kramarenko V.Yu., Privalko V.P.* // J. Raman Spectroscopy. – 1994. – V.25, №1. – P.139-143.  
*Особистий внесок дисертанта: синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, участь у написанні рукопису статті.*
6. *Privalko V.P.* Kinetics of formation of heterocyclic polymer networks. Part.1 Calorimetric study. / *V.P. Privalko, V.Yu. Kramarenko* // J. Polym. Eng. – 1994. – V.13, №3. – P.223-239.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
7. Kinetics of formation of heterocyclic polymer networks. Part. 2 Rheology study. / *V.F. Shumsky, I.A. Getymanchuk, V.Yu. Kramarenko, V.P. Privalko* // J. Polym. Eng. – 1994. – V.13, №3. – P.241-247.  
*Особистий внесок дисертанта: узагальнення та інтерпретація результатів, участь у написанні рукопису статті.*
8. Thermophysical characterization of glassy, cross-linked heterocyclic polymers. / *V.P. Azarenkov, A.V. Baybak, V.Yu. Kramarenko, V.P. Privalko* // Thermochim. Acta. – 1994. – V.238. – P.417-427.  
*Особистий внесок дисертанта: синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, участь у написанні рукопису статті.*
9. Kinetics of formation of heterocyclic polymer networks. 3. Catalyst effect. / *V.P. Privalko, V.Yu. Kramarenko, V.L. Sokol, A.M. Karateev* // Polymer & Polymer Comp. – 1998. – V.6, №5. – P.331-336.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*

10. Kinetics of formation of heterocyclic polymer networks. 4. Storage time effect. / V.Yu. Kramarenko, V.L. Sokol, A.M. Karateev, V.P. Privalko // Polymer & Polymer Comp. – 1998. – V.6, №5. – P.337-341.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
11. Dielectric relaxation of heterocyclic polymer networks: Effect of the ratio and nature of the heterocyclic rings. / V.Yu. Kramarenko, T.A. Ezquerra, F.J. Balta-Calleja, V.P. Privalko // J. Mater. Sci. – 2000. – V.35, №20. – P.5021-5028.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
12. Influence of cross-linking on the segmental dynamics in model polymer networks. / V.Yu. Kramarenko, T.A. Ezquerra, I. Sics, F.J. Balta-Calleja, V.P. Privalko // J. Chem. Phys. – 2000. – V.113, №1. – P.447-452.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
13. Kramarenko V.Yu. Probing the subglass relaxation behaviour in model heterocyclic networks by dielectric spectroscopy. / V.Yu. Kramarenko, T.A. Ezquerra, V.P. Privalko // Phys. Rev. E. – 2001. – V.64. – P.051802-1-7.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
14. Kramarenko V.Yu. Relationships between conductivity and local topology in heterocyclic polymer networks. / V.Yu. Kramarenko, T.A. Ezquerra, V.P. Privalko // Phys. Rev. E – 2003. – V.67. – P.031801-1-7.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
15. Крамаренко В.Ю. Релаксационный спектр полиизоцианурата с концевыми оксазолидоновыми группами. / В.Ю. Крамаренко, В.П. Привалко // Высокомолек. соед., Сер.А – 2004. – Т.46, №2. – С.265-274.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
16. Kramarenko V.Yu. Structure-property relationships for model heterocyclic polymer networks: Effect of network density. / V.Yu. Kramarenko, I. Alig, V.P. Privalko // J. Macromol. Sci., Part B. – 2005. – V.44, №5. – P.697-709.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
17. Structure-property relationships for model heterocyclic polymer networks: Effect of monomer functionality. / V.Yu. Kramarenko, I. Alig, V.P. Privalko, V.V. Korskanov, V.S. Hetmantsev, N.A. Rekheta // J. Macromol. Sci., Part B. – 2005. – V.44, №5. – P.739-748.  
*Особистий внесок дисертанта: синтез ГПС, проведення експерименту методом ДМА, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
18. Кинетические особенности тримеризации 1,6-гексаметилендиизоцианата. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев, Т.И. Иващенко // Вестник ХГПУ. – Харьков, ХГПУ. – 1999. – № 26. – С.74-79.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
19. Стеклование полиизоциануратов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев, И.М. Дегтярь // Вестник ХГПУ. – Харьков, ХГПУ. – 1999. – № 26. – С.84-88.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*

20. Крамаренко В.Ю. Функциональность (изо)цианатов и степень завершенности реакции в гелевой точке при формировании сетчатых (изо)циануратов. / В.Ю. Крамаренко // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків, НТУ "ХПІ". – 2004. – №14. – С.87-92.
21. Крамаренко В.Ю. Определение кинетических параметров отверждения гетероциклических полимеров методом изоконверсионной кинетики. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // Сб. научн. трудов ХГПУ. – Харьков, ХГПУ. –1997. – Т. 4. – С.255-259.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
22. Крамаренко В.Ю. Гетероциклические полимерные сетки с нереализуемой сегментальной подвижностью. / В.Ю. Крамаренко, И.А. Матвеев, А.М. Каратеев // Сб. научн. трудов ХГПУ. – Харьков, ХГПУ. – 1998. – Т. 6, № 3. – С.307-311.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
23. Крамаренко В.Ю. Тримеризация гексаметилендиизоцианата в присутствии триглицидилового эфира изоциануровой кислоты. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // Сб. научн. трудов ХГПУ. – Харьков, ХГПУ. – 1998. – Т. 6, № 3. – С.312-316.  
*Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, синтез ГПС, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті.*
24. Крамаренко В.Ю. Определение кинетических параметров отверждения гетероциклических полимеров методом ДТА. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье", 30-31 мая 1996 г. – Х., 1996. – Ч.2. – С.57-58.
25. Крамаренко В.Ю. Исследование кинетических закономерностей формирования гетероциклических полимерных сеток. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // Междунар. научно-практ. конф. "Лакокрасочные материалы и их применение-97", 17-19 марта 1997 г.: тез. докл. – М., 1997. – С.67.
26. Сокол В.Л. Синтез и исследование одновременных ВПС на основе мономер-олигомерных композиций. / В.Л. Сокол, В.Ю. Крамаренко, А.М. Каратеев // VI Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров, 8-12 сент. 1997 г.: тез. докл. – Казань, 1997. – С.72.
27. Крамаренко В.Ю. Кінетичні особливості формування гетероциклічних полімерних сіток. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // Укр. конф. "Хімія азотвмісних гетероциклів", 1-3 жовт. 1997 р.: тези доп. – Х., 1997. – С.186.
28. Сокол В.Л. Дослідження кінетики тримеризації гексаметилендіізоціанату методом диференціальної скануючої калориметрії. / В.Л. Сокол, В.Ю. Крамаренко, А.М. Каратеев // IX Укр. конф. з високомолек. сполук, 26-28 вер. 2000 р.: тез. доп. – Київ, 2000. – С.40.
29. Матвеев І.О. Особливості склування гетероциклічних полімерних сіток зі змінним вмістом аліфатичного та ароматичного компонентів. / Матвеев І.О., Крамаренко В.Ю., Каратеев А.М. // IX Укр. конф. з високомолек. сполук, 26-28 вер. 2000 р.: тез. доп. – Київ, 2000. – С.171.
30. Крамаренко В.Ю. Сучасні прийоми інтерпретації даних діелектричної релаксаційної спектроскопії полімерів. / В.Ю. Крамаренко // IX Укр. конф. з високомолек. сполук, 26-28 вер. 2000 р.: тез. доп. – Київ, 2000. – С.172.
31. Температура склування гетероциклічних полімерних сіток. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, І.О. Матвеев, А.М. Каратеев // Міжнар. конф. "Хімія азотвмісних гетероциклів", 2-5 жовт. 2000 р.: тези доп. – Х., 2000. – С.225.
32. Relaxation behavior of heterocyclic polymer networks. / V.Yu. Kramarenko, T.A. Ezquerra, F.J. Balta-Calleja, V.P. Privalko // Proc. Int. Conf. "Relaxation properties of polymers" – Creete, 2001. – P.144.
33. Крамаренко В.Ю. Особенности кинетики и катализа формирования гетероциклических полимерных сеток. / В.Ю. Крамаренко, В.Л. Сокол, А.М. Каратеев // "Сучасні проблеми фізичної хімії", 31 сер.-2 вер. 2002 р.: матер. симп. – Донецьк, 2002. – С.180.

34. *Kramarenko V.Yu.* Conductivity relaxation in heterocyclic polymer networks. / *V.Yu. Kramarenko* // II Ukrainian-Polish Scient. Conf. "Polymer of special applications", May 27-31, 2002. – Dnepropetrovsk, 2002. – P.111.
35. *Крамаренко В.Ю.* Функціональність (ізо)ціанатів та степінь завершення реакції у гелі-точці при формуванні сітчастих (ізо)ціануратів. / *В.Ю. Крамаренко* // XII міжнар. наук.-практ. конф. "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", 20-21 травня, 2004 р.: тез. доп. – Х., 2004. – С.499.
36. *Крамаренко В.Ю.* Вплив функціональності мономерів на кінетику формування та властивості аліфатичних поліізоціануратів. / *В.Ю. Крамаренко, В.П. Привалко* // X Укр. конф. з високомолек. сполук, 12-14 жовт. 2004 р.: тез. доп. – Київ, 2004. – С.114.
37. *Крамаренко В.Ю.* Релаксационные переходы в гетероциклических полимерных сетках. / *В.Ю. Крамаренко, В.П. Привалко* // Матеріали Міжнар. науково-практ. конф. "Структурна релаксація у твердих тілах", 23-25 травня 2006 р. – Вінниця, 2006. – С.106.
38. *Крамаренко В.Ю.* Ізоконверсійна кінетика та ізокінетична температура реакції блочної тримеризації діізоціанатів. / *В.Ю. Крамаренко* // Матеріали XI Укр. конф. з високомолек. сполук, 1-5 жовт. 2007 р.: тез. доп. – Дніпропетровськ, 2007. – С.23.

### АНОТАЦІЯ

**Крамаренко В.Ю. Кінетика формування та релаксаційні переходи в гетероциклічних полімерних сітках.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2008.

Запропоновано кінетичну модель тримеризації діізоціанатів у присутності каталітичної системи епоксидний олігомер – третинний амін, що базується на використанні ізоконверсійного аналізу даних диференціальної скануючої калориметрії. Встановлено, що запропонована модель може бути універсальним прийомом вирішення кінетичних задач блочного тверднення та аналізу чинників, що впливають на швидкість процесу тримеризації епоксидізоціанатних композицій. Показано, що незалежно від умов, які прискорюють процес тверднення, спостерігається парна кореляція кінетичних параметрів рівняння Арреніуса.

На підставі комплексного аналізу даних діелектричної релаксаційної спектроскопії та динамічного механічного аналізу встановлені закономірності впливу щільності полімерних сіток на характеристики релаксаційних переходів. Вперше показано, що у рамках моделі Шонхалса-Шлосера збільшення концентрації поперечних зв'язків супроводжується посиленням як рівня дрібномасштабних кореляцій, так і кооперативності процесу склування. Встановлено, що цей ефект не впливає на параметри рівняння Арреніуса, яке відповідає температурній залежності часу  $\beta$ -релаксації, але супроводжується закономірним зростанням інтенсивності цього переходу. Навпаки, інтенсивність  $\alpha$ -релаксації та електричної провідності у високоеластичному стані закономірно зменшується зі зростанням щільності зшивання.

Встановлені причини множинності релаксаційних переходів у гетероциклічних полімерних сітках на основі епоксидізоціанатних композицій. Показано, що розщеплення низькотемпературних переходів є наслідком незавершеності реакцій тверднення та проявлення локальної рухливості диполів, які належать різним структурним елементам сіток.

**Ключові слова:** гетероциклічні полімерні сітки, кінетика тримеризації, ізоконверсійний аналіз, релаксаційні переходи, склування, щільність зшивання.

### АННОТАЦИЯ

**Крамаренко В.Ю. Кинетика формирования и релаксационные переходы в гетероциклических полимерных сетках.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2008.

Диссертационная работа посвящена исследованию кинетики формирования и релаксационных переходов в гетероциклических полимерных сетках (ГПС) изоциануратной структуры. Задачи исследования предусматривали разработку кинетической модели блочной тримеризации диизоцианатов на основе калориметрических измерений на полном интервале конверсий изоцианатных групп и последующую апробацию модели с точки зрения изучения факторов, которые влияют на скорость реакции тримеризации. Экспериментальное исследование релаксационных переходов (РП) в ГПС осуществлялось посредством комплексного подхода и применения современных теорий к описанию релаксационных явлений в неупорядоченных системах. Объектами исследования служили композиции гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с различными мономерами, отверждение которых осуществлялось в присутствии каталитических систем различной природы. Для исследования РП была разработана и синтезирована модельная система полиизоциануратов с переменной плотностью сшивки, а также ряд ГПС с различным соотношением изоциануратов и оксазолидонов, которые отличались степенью завершенности и расположением гетероциклов в структуре сеток.

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы исследований: метод дифференциальной сканирующей калориметрии (для исследования кинетики блочной тримеризации ГМДИ и определения параметров стеклования отвержденных систем); метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (для исследования кинетики блочной тримеризации ГМДИ и изоцианурата ГМДИ в присутствии оловоорганического катализатора), а также для изучения характеристик РП, которое осуществлялось в комбинации с методом динамического механического анализа (ДМА).

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для описания кинетики блочного отверждения диизоцианатов был использован изоконверсионный анализ, который в совокупности с применением трехпараметрического уравнения Шестака-Берггрена, позволяет получить кинетическое описание тримеризации на полном интервале конверсий и в широком температурном диапазоне. Благодаря разработанной модели осуществлен сравнительный анализ факторов, которые влияют на скорость блочной тримеризации изоцианатов. Установлено, что этот процесс характеризуется существованием изокинетической температуры, а увеличение скорости тримеризации всегда сопровождается одновременным увеличением как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

На основе композиций ГМДИ с гексизоцианатом переменного состава, была разработана модельная система и синтезированы ГПС с широким варьированием плотности сшивки при практически полном сохранении молекулярного строения сеток. На основании этого подхода, а также путем использования методов релаксационной спектроскопии в широком интервале частот и температур, осуществлен комплексный анализ РП в зависимости от плотности сшивки с применением современных теорий и способов классификации стеклообразующих систем. В частности установлено, что увеличение плотности сшивки закономерно сопровождается усилением уровня всех типов взаимодействий межузловых фрагментов сеток (теория Шонхалса-Шлоссера); усилением «хрупкости» стеклования (классификационная схема «сильного-хрупкого» стеклования Энжелла); ростом интенсивности  $\beta$ -релаксации (теория слияния мод); уменьшением уровня ионной проводимости (модульный формализм, модель Трухана). Впервые показано, что при сохранении молекулярной структуры сеток, увеличение плотности сшивки приводит не к расширению температурного интервала основного перехода, а к его уменьшению вследствие усиления кооперативности процесса стеклования.

Изучение РП в полиизоцианурат-оксазолидоновых ГПС на различных стадиях отверждения позволило установить, что множественность РП, характерных для таких систем, является следствием различной реакционной способности изоцианатных и эпоксидных групп в реакциях формирования гетероциклов. Как следствие, проявление  $\gamma$ -релаксации в таких системах связано с незавершенностью реакций с участием эпоксидного компонента. Установлено, что расщепление

вторичного перехода является производным от соотношения гетероциклов в ГПС, а характеристики основного перехода зависят не только от топологического, но и от молекулярного строения сеток.

**Ключевые слова:** гетероциклические полимерные сетки, кинетика тримеризации, изоконверсионный анализ, релаксационные переходы, стеклование, плотность сшивки.

#### ABSTRACT

**Kramarenko V.Yu. Kinetics of formation and relaxations in heterocyclic polymer networks.**

– Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by 02.00.06 – Macromolecular chemistry. – Institute of macromolecular chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2008.

A kinetics model of diisocyanate trimerization was proposed on the basis of isoconversional approach for analysis of differential scanning calorimetry data. This model could be used as a universal method for solving of kinetics problems of bulk cure as well as for analysis of the factors influencing on trimerization rate of epoxy-isocyanate compositions. The existence of pair correlations between arrhenius kinetic parameters is observed independently from accelerating conditions of this process.

The regularities of relaxation behavior were revealed on the basis of combined investigations of relaxation properties of model heterocyclic polymer networks with different concentration of cross-links. The increase of network density is accompanied the reinforcement of both small-scale interactions and the level of cooperativity of glass-forming process. This effect is not influenced by the arrhenius parameters of the temperature dependency of the  $\beta$ -relaxation time, but it leads to strong increasing of strength of this relaxation. On contrary, the intensity of  $\alpha$ -relaxation and electrical conductivity in the rubber state decreases in system under consideration as network density is developed.

The reasons of relaxation multiplicity have been determined in heterocyclic polymer networks based on epoxy-isocyanate compositions. Splitting of low-temperature relaxations is connected with incompleteness of cure reactions and realization of dipole local mobility in different structural elements of networks.

**Key words:** heterocyclic polymer networks, kinetics of trimerization, isoconversional approach, relaxations, glass-forming, network density.