

Введение Детальный анализ сегментальной подвижности в уретановых термоэластопластах с различной заданной молекулярной структурой представляет особый интерес при прогнозировании поведения этих материалов в различных условиях [1, 2]. Исследование диэлектрического отклика полимера дает информацию о механизме воздействия внешнего электрического поля, что позволяет также исследовать молекулярную динамику, структуру исследуемых материалов [3]. Это является ценным дополнением к данным о механических и термических свойствах и молекулярной структуре полимеров. Получение информации о механизме формирования структуры исследуемых термоэластопластов играет важную роль в прогнозировании физико-химической стабильности композиций на основе этих сополимеров. Это позволяет, с одной стороны, давать рекомендации по синтезу заданной молекулярной структуры, а, с другой стороны, прогнозировать эксплуатационные и технологические характеристики полученных изделий, такие как релаксационные, реологические, физико-механические и др. Экспериментальная часть

Объекты исследования В настоящей работе в качестве уретановых термоэластопластов исследовались образцы уретановых сополимеров 3,3-бис-(азидометил) оксетана и 3-метил-3-(азидометил) оксетана с различной молекулярной структурой, полученных по реакции уретанирования олигомеров БАМО и АММО. В результате были получены уретановые сополимеры с молекулярной структурой типа Б(АБ) $_n$, (ББ) $_n$ и (АБ) $_n$, где А – «мягкие» блоки АММО, Б– «жесткие» блоки БАМО (табл.1).

Таблица 1 – Свойства уретановых сополимеров АММО-БАМО [4]

Наименование образца	Содержание АММО, %	$[\eta]$, дл/г	$T_{пл}$, °С	$T_{ст}$, °С	α кр, %
Б(АБ) $_n$ 80	0,27	52	-27	17	(ББ) $_n$ 0
(ББ) $_n$ 0	0,22	55	-23	25	(АБ) $_n$ 50
(АБ) $_n$ 50	0,39	45	-23	8	

Методы исследования В данной работе для диэлектрических исследований использовался метод широкополосной диэлектрической спектроскопии (BDS) [5]. Исследования проводились на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» с использованием α -анализатора в диапазоне частот от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^6$ Гц и диапазоне температур от 353 К до 173 К. Контроль и автоматическое регулирование температуры осуществлялось системой Quatro Cryosystem. Теплоносителем служили пары сжиженного азота. Измерения проводились по схеме плоского конденсатора. В качестве измерительной ячейки использовалась позолоченная пластина диаметром 20 мм. Автоматическое управление экспериментом осуществлялось программой Win DETA с использованием техники 3D-измерений. В качестве независимых параметров служили частота в диапазоне от 10^{-2} Гц до 10^6 Гц и температура в интервале от 353 К до 173 К. В процессе эксперимента регистрировались и сохранялись все диэлектрические параметры. Измерения проводились с шагом 5 °С. Точность регулирования температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Результаты и обсуждение Диэлектрический отклик исследуемых сополимеров представляет собой сложный комплекс эффектов, имеющих поляризационный характер. Кроме того, для низкочастотного крыла

спектра определяющим являются процессы, связанные с переносом зарядов. 3D-спектры представляют собой зависимость комплексных диэлектрических функций от частоты внешнего поля и температуры. На трехмерных диэлектрических спектрах уретановых сополимеров различных структур наблюдается два релаксационный процесса в виде максимума диэлектрических потерь. (Рис. 1, 2, 3) Первый релаксационный процесс наблюдается в интервале температур $-30-0^{\circ}\text{C}$. Второй релаксационный процесс находится в области более высоких температур ($+30-+50^{\circ}\text{C}$) и низких частот. Данные релаксационные переходы непосредственно связаны с фазовыми переходами сополимеров, в первом случае - из стеклообразного в высокоэластическое состояние, во втором случае - из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Это подтверждается полученными ранее данными дифференциально-сканирующей калориметрии. При $T > -80^{\circ}\text{C}$ максимум диэлектрических потерь выходит за пределы частотного окна проводимых измерений.

2 1 Рис. 1 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера структуры (ББ) n 1 2 3 Рис. 2 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера (АБ) n 1 2 Рис. 3 – Трехмерный диэлектрический спектр для уретанового сополимера структуры Б(АБ) n Для уретанового сополимера со структурой (АБ) n (Рис.2) на 3D-спектре наблюдается третий дополнительный релаксационный процесс. Это связано с дополнительной подвижностью макромолекул сополимера. Полученные ранее данные по степени кристалличности - $\alpha_{\text{кр}}$. (табл.1) показывают низкие значения степени кристалличности для образца данной структуры. Дополнительная молекулярная подвижность, возникающая в сополимере при статистическом распределении олигомерных звеньев и одинаковом соотношении «жестких» и «мягких» сегментов препятствует образованию кристаллических структур, в отличие от сополимера с концевыми блоками БАМО - Б(АБ) n . Выводы В результате проведенных исследований получены трехмерные диэлектрические спектры, определяющие релаксационные процессы в исследуемых сополимерах, которые коррелируют с данными термоанализа.