

УДК 678.664:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
МЕТОДОМ «РАДИКАЛЬНОГО ЗОНДА»*Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энтелис*

В последнее время в литературе появились работы [1, 2], в которых исследователи вводят в полимер «посторонние» молекулы, позволяющие исследовать как структурные превращения полимеров в случае введения «электронного зонда», так и тепловые движения полимерных цепей в случае «радикального зонда». Введение последнего в будущем поможет исследователю привлечь данные о тепловом движении для объяснения различия реакционной способности групп в полимерах. В настоящее время большое значение приобретает вопрос о структуре и реакционной способности в сетчатых полимерах. В связи с этим для исследования нами был выбран ряд сетчатых полиуретанов на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена [3] с различной плотностью и различным молекулярным весом между сшивками (M_c). В качестве радикального зонда использовали устойчивый иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, уже исследованный ранее [2].

Экспериментальная часть

Иминоксильный радикал вводили в полимер методом диффузии. С этой целью в стеклянный сосуд помещали образцы полимера диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм; образцы набухали в одинаковых условиях при комнатной температуре в парах радикала. Через двое суток образцы одновременно извлекали из сосуда, разрезали на кусочки и помещали в стеклянные ампулы. Спектры ЭПР снимали на приборе РЭ-1301 при комнатной температуре. Спектры состоят из трех компонентов сверхтонкой структуры (СТС). Для разных полимеров изменяли ширины линий СТС и их интенсивности (I). Ширина центральной линии (Δv_0) для всех полимеров была одинаковой и составляла 2,5 э.

Плотность полимеров определяли пикнометрическим методом. Средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки определяли методом Клаффа [4].

Результаты и их обсуждение

На основании полученных результатов нами были вычислены времена корреляции радикалов и их коэффициенты вращательной диффузии соответственно по формулам

$$\tau_c = \frac{4\pi\sqrt{3}}{b^2} \Delta v_0 \left(\sqrt{\frac{I_0}{I-1}} + \sqrt{\frac{I_0}{I-1}} - 2 \right) \text{ и } D_{\text{вр}} = \frac{1}{6\tau_c} \quad [5].$$

Как следует из таблицы, с увеличением M_c коэффициент вращательной диффузии при 23° растет (рис. 1, кривая 1). Одновременно с этим растет величина интенсивности центральной линии СТС (I_0), отнесенная к 0,01 г полимера. Значение плотности полученных полимеров уменьшается с ростом M_c . По физическому смыслу I_0 пропорциональна концентрации запасенных образцом радикалов. Сопоставление значений $D_{\text{вр}}$ и I_0 приво-

дит к зависимости, близкой прямолинейной (кривая 2). Тот факт, что все полимеры, находившиеся в одинаковых условиях, запасли различное число радикалов, свидетельствует, по-видимому, о том, что изученные полимеры имеют не только разный коэффициент вращательной диффузии, но и коэффициент поступательной диффузии. С уменьшением M_c затрудняется как поступательная, так и вращательная диффузия радикала. Хотя состав полимера не меняется, структура сильно влияет на поведение примесной молекулы. В связи с этим представляло интерес изучить изменение $D_{\text{вр}}$ в ходе реакции получения сетчатого полиуретана. С этой целью иминоксильный радикал вводили в реакционную систему. $D_{\text{вр}}$ измеряли сразу же после начала реакции и следили за образцом до образования сетки; $D_{\text{вр}}$ быстро уменьшался от $2,6 \cdot 10^{-8}$ до $1,40 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$, оставаясь неизменным до точки геля, однако после ее достижения $D_{\text{вр}}$ снова постепенно возрастил до $1,92 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$. Последнее можно объяснить перераспределением радикалов в процессе поступательной диффузии в результате наличия микронеоднородностей в структуре полимеров.

Интересно было сравнить полученные зависимости для $D_{\text{вр}}$ с кинетикой реакции в сетчатых полимерах. Такое сопоставление могли дать результаты по «дозшивке» сетчатого полимера в случае первоначального избытка изоцианата. Обычно сетчатый уретановый полимер получают реакцией изоцианатов с гидроксилсодержащими олигомерными молекулами. При эквимолекулярном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп M_c достигает своего равновесного значения, которое не меняется со временем. В случае избытка изоцианата, в сухих условиях M_c полиуретана также достигает равновесного значения M_0 . Однако после помещения образца в атмосферу значение M_c уменьшается по закону:

$$M_c = M_0 e^{-k_{\text{дз}} t}$$

благодаря дальнейшей реакции изоцианатных групп с влагой окружающей среды. Величина константы скорости реакции дозшивки $k_{\text{дз}}$ растет с увеличением расстояния между сшивками (рис. 2). Одновременно с этим, как было показано выше, увеличивается подвижность радикала в полимере, которая отражает подвижность цепей. Можно предположить, что с ростом подвижности цепей увеличивается вероятность встречи изоцианатных групп, находящихся на конце полимерной молекулы, с водой, что приводит к росту константы скорости реакции $k_{\text{дз}}$.

Зависимость параметров диффузии иминоксильных радикалов от структуры полимеров

$D_{\text{вр}} \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$	I_0 на 0,01г полимера	$d, \text{ г/см}^3$	$M_c \cdot 10^{-2}$
1,70	97	1,135	20
1,48	57	1,142	27
2,10	92	1,119	43
1,92	88	1,110	57
2,32	131	1,036	70
1,92	--	1,070	80
2,30	148	1,080	87
2,30	131	1,076	98
2,40	140	1,043	110
2,45	134	1,092	190
2,20	97	1,029	190
2,45	128	1,028	220
2,20	142	1,080	300
2,30	124	1,090	350
2,60	160	1,030	400

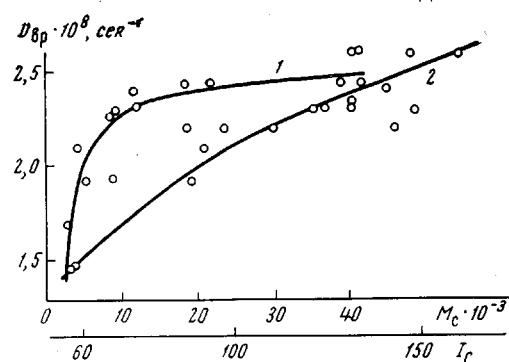


Рис. 1. Зависимость коэффициента вращательной диффузии от среднесеточного молекулярного веса (1) и интенсивности сигнала ЭПР (2)

На рис. 3 приведено сопоставление констант скоростей реакции дозшивки с коэффициентом вращательной диффузии. Как видно, эти две величины

личины линейно коррелируют друг с другом. Такое сопоставление, несомненно, в какой-то степени подтверждает приведенные выше предположения. Однако не исключено, что $k_{\text{да}}$ определяется поступательной диффузией молекул воды в толщину образца. Следовательно, корреляция типа рис. 3 наблюдается благодаря связи $D_{\text{вр}}$ с коэффициентом поступательной диффузии, как это было показано выше. Кроме того, молекулы воды образуют сильные водородные связи с уретановыми группами полимера, и в

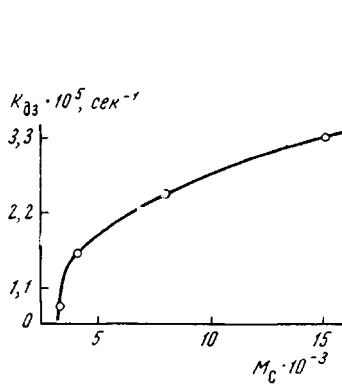


Рис. 2. Зависимость константы реакции дозашивки от средненеточного молекулярного веса

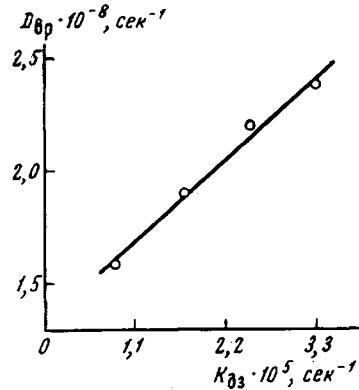


Рис. 3. Корреляционная зависимость коэффициента вращательной диффузии и константы реакции дозашивки

этом случае подвижность полимерных цепочек играет далеко не последнюю роль при дозашивке. Реально имеют место, видимо, оба этих явления.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Б. Стрюкову и В. Ф. Шувалову за помощь в проведении эксперимента.

Выводы

- Исследована зависимость коэффициента вращательной диффузии иминоксильных радикалов в сетчатых полиуретанах от значения среднего молекулярного веса отрезка цепи между узлами сетки при 23°.
- Одновременно с коэффициентом вращательной диффузии уменьшается и коэффициент поступательной диффузии для полимеров при уменьшении среднего молекулярного веса отрезка цепи между узлами сетки.
- Значения и зависимости для коэффициента вращательной диффузии радикала сопоставлены с константой скорости реакции «дозашивки» в сетчатых полиуретанах.

Филиал Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Теоретич. и экспер. химия, 3, 772, 1967.
- В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., А10, 626, 1968.
- Г. П. Сафонов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 1909, 1967.
- E. F. Gluff, E. K. Gludding, R. O. Pariger, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
- P. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.

STUDIES OF NETWORK POLYURETHANES BY METHOD OF PARAMAGNETIC RADICAL PROBE

G. P. Safonov, Yu. A. Ol'khov, S. G. Entelis

Summary

Dependences of rotational coefficient on average-network molecular weight of network polyurethanes has been studied, by means of ESR. The coefficient of translational diffusion is varied in parallel with one of rotational diffusion. Results on diffusion in the polyurethanes are compared with kinetics of reactions of isocyanate with moisture in these systems.