

УДК 678.664:547.024

ПОВЕДЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
В УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКАХ

Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энтелис

Метод «радикального зонда» нашел в последнее время широкое распространение в связи с исследованием подвижности полимерных молекул. Поведению стабильных радикалов в эластомерах посвящено довольно мало работ [1, 2] и их практически нет для полиуретановых каучуков.

Ранее нами была замечена корреляция между вращательной подвижностью иминоксильных радикалов, находящихся в полиуретановом каучуке, и молекулярным весом, приходящимся на узел разветвления [3]. Однако такая зависимость была получена, в основном, для серии $0,9 \leq [NCO]/[OH] \leq 1,1$ и концентрации триола, равной 2,5 %. Поэтому представляло большой интерес исследование подвижности радикалов в уретановых каучуках в зависимости от вариации условий формирования эластомера.

Экспериментальная часть

В качестве радикального зонда использовали устойчивый иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Радикал вводили в полимер методом диффузии. С этой целью в стеклянный сосуд, содержащий поликристаллический радикал, помещали образцы полимера, диаметром 10 мм и толщиной 2—3 мм. При температуре 22° полимер набухал в парах радикала в течение 2 суток. После этого кусочек полимера помещали в стеклянную ампулу. Спектры ЭПР, полученные на приборе РЭ-1301 при комнатной температуре, состояли из трех хорошо разрешенных компонент сверхтонкой структуры (СТС). Для разных полимеров измеряли ширину линий СТС и их интенсивность I . Ширина центральной линии (Δv_0) для всех полимеров была одинаковой и составляла 2,5 э. Константа СТС $d_N = 15,6$ для изученных полиуретанов не изменялась. Уретановые эластомеры получены на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена (15 вес. %). Концентрация гидроксильных групп составляла 1,93 вес. %. Количество бора равно 0,06 %. Спивающим агентом служил 2,4-толуилендиизоцианат. В качестве образователя структуры применяли триметилопропан (триол), растворенный в 1,4 бутандиоле. Влажность смеси не превышала 0,03 %. Свойства уретанового каучука изменяли варьированием соотношения $[NCO]/[OH]$, изменением концентрации триола, соотношением триол : диол, изменением температуры полимеризации, а также изменением влажности исходного полимера. В последнем случае изоцианат на воду не добавлялся. Были получены также полимеры в присутствии катализатора реакции изоцианата со спиртом, которым служил дибутилдилауренат олова. Молекулярный вес цепи между узлами разветвления измеряли методом Клаффа [4]. Глубина отверждения во всех случаях, когда $NCO/OH \leq 1$, равнялась 99,9 % по изоцианату. В процессе синтеза полимер с влагой не соприкасался.

Результаты и их обсуждение

Коэффициенты вращательной диффузии вычисляли по формуле [5] $D_{\text{вр}} = 1/\pi \tau_c$; $\tau_c = (4\pi/3) b^2 \Delta v_0 (\sqrt{J_0/J_{-1}} + \sqrt{J_0/J_{+1}} - 2)$, τ_c — время корреляции, b — константа (320 Мгц), J_0, J_{-1}, J_{+1} — интенсивности линий СТС, Δv_0 — ширина центральной линии СТС.

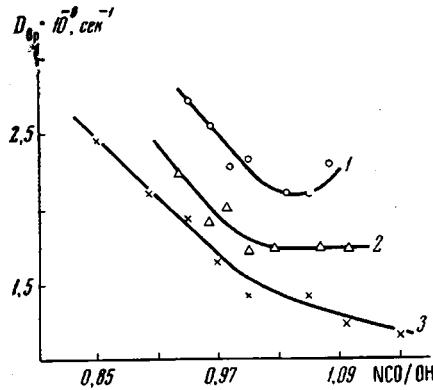


Рис. 1. Зависимость вращательной подвижности радикала от условий получения полиуретанового каучука при 80°. Концентрация триола: 1 = 2,5, 2 = 4,5, 3 = 9,5%

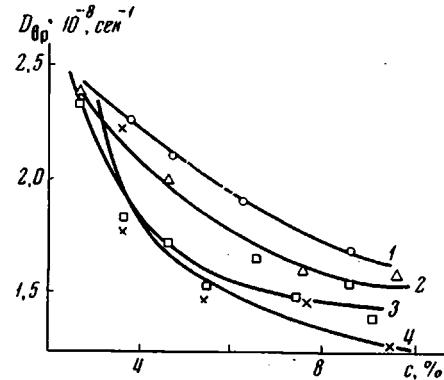


Рис. 2. Зависимость вращательной подвижности радикала от концентрации триола с при синтезе полиуретана
Составление триол/диол: 1 = 2,3, 2 = 1,5, 3 = 1, 4 = 0,66; 80°

При синтезе сетчатых полиуретанов одним из способов регулирования структуры полимеров является вариация соотношения [NCO] / [OH] и триол/диол. С целью выяснения зависимости молекулярной подвижности от этих параметров были исследованы спектры ЭПР радикалов в синтезированных полимерах. Соответствующие зависимости представлены на рис. 1 и 2. Видно, что при увеличении концентрации триола и соотношения [NCO] / [OH] вращательная подвижность радикалов уменьшается.

Необходимо отметить, что для каждой из серий полимеров соблюдается корреляция между $D_{\text{вр}}$ и молекулярным весом цепи, соединяющей узлы разветвления (M_c), типа наблюдавшей ранее [3], т. е. с увеличением M_c растет $D_{\text{вр}}$ с насыщением при больших значениях M_c . При рассмотрении совокупности полученных результатов такая зависимость сохраняется (рис. 3), но наблюдается разброс результатов, превышающий возможную ошибку при определении τ_c .

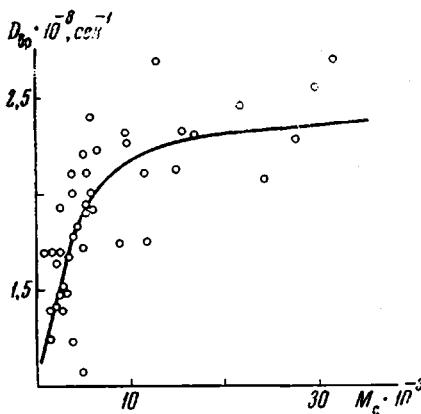


Рис. 3. Связь подвижности радикала с молекулярным весом цепи между узлами разветвления (M_c)

Данные еще больше отклоняются от корреляционной кривой при синтезе каучука с изменяющейся влажностью реакционной смеси (рис. 4). В этом случае M_c уретана изменяется от $7 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$, а $D_{\text{вр}}$, как видно из рис. 4, практически не изменяется. Не изменяется также $D_{\text{вр}}$ радикала в полимерах, полученных при увеличении концентрации катализатора (рис. 5). В этом случае M_c растет от $7 \cdot 10^3$ до $14 \cdot 10^3$. Кроме того, видно, что подвижность радикалов определяется только концентрацией триола и мало зависит от температуры полимеризации.

Следует отметить, что при описанном выше способе синтеза полиуретана одновременно с изменением M_c меняется концентрация уретановых групп в полимере за исключением случая, когда при синтезе использовали воду и катализатор.

Можно предположить, что в пределах исследованных изменений M_c полимеров ($2-40 \cdot 10^3$) D_{bp} мало зависит от M_c , а определяется, в основном, концентрацией уретановых групп. (Для $[NCO] / [OH] > 1$ разделение на уретановые и мочевинные группы не проводили.)

На рис. 6 представлена зависимость D_{bp} от концен-

трации уретановых групп c_y . Видно, что значения D_{bp} уменьшаются с увеличением c_y . Помимо этого, для $[NCO] / [OH] < 1$ D_{bp} более резко увеличивается с уменьшением c_y , чем для $[NCO] / [OH] \geq 1$. Особенно ярко выражен этот эффект для концентрации триола 9,5%. Такое поведение можно объяснить двояко. С одной стороны, стабильные радикалы образуют комплексы со спиртом и уретанами. Константа равновесия комплекса с уретаном равна ~ 1 л/моль и со спиртом ~ 5 л/моль при 20° . Обычно концентрация радикала не превышает 10^{-3} моль/л, а концентрация уретана изменяется от 2 до 4 моль/л. При таких условиях все радикалы практически находятся в комплексе и, следовательно, непосредственно информируют о молекулярной подвижности полиуретановых цепочек. При синтезе полимера с использованием недостатка изоцианата

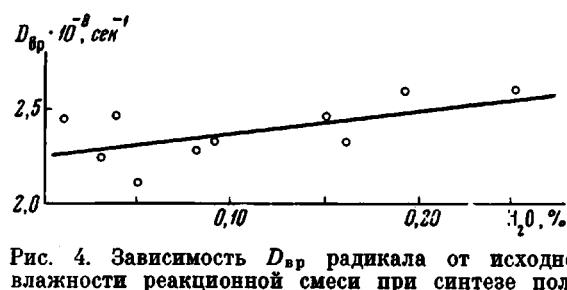


Рис. 4. Зависимость D_{bp} радикала от исходной влажности реакционной смеси при синтезе полиуретана

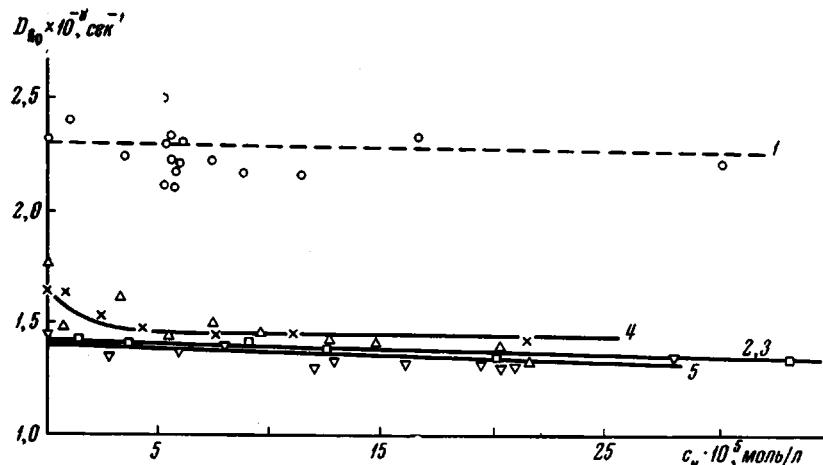


Рис. 5. Зависимость D_{bp} радикала от концентрации катализатора
Концентрация триола: 1 — 2,5% (80°); 2 — 5-6,45%; (2 — 23, 3 — 35; 4 — 50, 5 — 60°)

в системе остаются непрореагировавшие гидроксильные группы, с которыми радикал более охотно образует комплексы, так как константа равновесия образования такого комплекса в пять раз больше, чем комплекса с уретаном. Видимо, подвижность гидроксилсодержащих цепей больше, потому что они могут находиться на конце цепи. Возможно, в связи с этим наблюдается увеличение подвижности радикалов при $[NCO] / [OH] < 1$. Существует и другое объяснение этого факта. При уменьше-

нии $[NCO]/[OH] < 1$ увеличивается количество золя, т. е. возрастает дефектность сетки. По-видимому, подвижность цепей, не связанных с сеткой, больше. А так как комплексы образуются как с уретановыми группами цепей сетки, так и золя, то регистрируемая суммарная подвижность радикалов возрастает.

На наш взгляд предпочтительнее последняя трактовка, так как одновременно с увеличением D_{bp} при уменьшении $[NCO]/[OH]$ растет количество радикалов, поглощенных единицей веса образца за одинаковое время. Это свидетельствует об увеличении коэффициента поступательной диффузии радикалов в полимере. Видимо, диффузия радикалов в полимере осуществляется в местах дефектности сетки. Реально, по-видимому, имеют место оба перечисленных явления. Следовательно, основное влияние на подвижность полимерных цепей в уретановом каучуке оказывает концентрация уретановых групп. Величина M_c полимера незначительно влияет на подвижность в интервале $(2-40) \cdot 10^3$. Наряду с этим большую роль играют структурные факторы, которые особенно сильно проявляются при $[NCO]/[OH] < 1$.

Рис. 6. Зависимость D_{bp} радикала, находящегося в полиуретане, от концентрации c_y уретановых групп

Концентрация триола: 1 - 9,5, 2 - 7, 3 - 4,5, 4 - 2,5% $[NCO]/[OH] \leq 1$, 5 - 2,5-9,5% $[NCO]/[OH] > 1$

Мочевинные и биуретовые группы, по-видимому, влияют на подвижность радикала как и уретановые, что видно по слабой зависимости D_{bp} от добавок воды в синтезируемый полимер (рис. 4). В случае избытка изоцианата количество первых не превышает 10%, что не может существенно изменить D_{bp} .

Выводы

1. Методом «радикального зонда» исследована молекулярная подвижность в полиуретановых каучуках в зависимости от условий синтеза полимера.

2. На молекулярную подвижность влияет, в основном, концентрация уретановых групп и структурные факторы. Молекулярный вес цепи между узлами разветвления на подвижность влияет мало.

Институт химической физики

АН СССР

Поступила в редакцию

14 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, Диссертация, 1966.
2. A. Rousseau, R. Lenk, Molek. Phys., 15, 425, 1968.
3. Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 1722, 1969.
4. E. F. Gluff, E. K. Gludding, R. Q. Pariger, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
5. P. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.

BEHAVIOUR OF STABLE RADICALS IN URETHANE RUBBERS

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

Summary

Motion of nitroxide radicals in polyurethane rubbers has been studied in dependence on the synthesis conditions. For the molecular weights between branches from $2 \cdot 10^3$ to $30 \cdot 10^3$ the motion is mainly determined with the amount of the urethane groups. Besides this the motion is determined with the polymer structure.

