

УДК 541.64:543.422.23:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И СТРУКТУРЫ СПИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ И ЯМР МЕТОДАМИ

Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М.

Термомеханическим и ЯМР методами изучено влияние «свободных» цепей на молекулярную подвижность и структуру спицых полизифируретановых эластомеров. Получены температурные зависимости времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации полимеров в интервале от +60 до -60° и определены их температуры стеклования обоими методами. Проведен анализ спадов свободной индукции образцов разных составов при различных температурах. Показано, что спады свободной индукции спицых полизифиретанов могут описываться одной экспонентой $A(t) \sim \exp(-\beta t)$ или суммой таких экспонент, или экспонентой вида $A(t) \sim \exp(-\alpha t^2)$, что зависит от состава полимера и его температуры. Анализ спадов свободной индукции позволяет, по-видимому, судить о присутствии в полизифиретанах микрообластей с разной молекулярной подвижностью.

Физико-химические и механические свойства спицых полизифиретановых эластомеров в значительной степени зависят от свойств исходных полизифирдиолов.

Большинство полизифиров, получаемых путем катионной полимеризации, кроме бифункциональных молекул содержат монофункциональные и бесфункциональные молекулы [1]. При синтезе пространственно-спицых полимеров из олигомеров, содержащих монофункциональные молекулы, образуются линейные и разветвленные межузловые цепи и «свободные» цепи различной сложности; последние связаны с каркасом сетки только одним своим концом. Влияние монофункциональных молекул олигомера, а также низкомолекулярных спиртов на кинетику трехмерной полимеризации и механические свойства спицых полизифиретанов исследовали ранее [2-4].

В настоящей работе впервые изучено влияние монофункциональных молекул на молекулярную подвижность и температуру стеклования спицых полизифиретановых эластомеров.

Исследовали полимеры, полученные на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ - ОП), 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ). Были использованы четыре серии образцов полизифиретанов, различающихся концентрацией как межузловых, так и «свободных» цепей. Изменение концентрации «свободных» цепей в полизифиретанах достигали путем введения в реакционную систему монофункционального олигомера того же состава, что и бифункциональный. Это позволяло получать образцы спицых полизифиретанов с перекрывающимся диапазоном изменения эффективной концентрации цепей между узлами разветвления v_e . Полизифиретаны получали по методике, описанной ранее [3]. Эффективную концентрацию цепей между узлами разветвления v_e определяли методом Клаффа [5], а концентрацию «свободных» цепей w_f рассчитывали по теории ветвящихся процессов [6], исходя из уравнения

$$w_f = [\text{OH}]_{\text{МФМ}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_3} \right),$$

где $[\text{OH}]_{\text{мфм}}$ — концентрация гидроксильных групп, принадлежащих монофункциональным молекулам олигомера, $\text{моль}/\text{см}^3$; ρ_1 и ρ_3 — мольные доли гидроксильных групп моно- и трифункциональных молекул соответственно. Температуру стеклования полимеров T_c определяли на приборе УИП-70. Сканирование температуры проводили со скоростью 1,25 град/мин при постоянной действующей на образец нагрузке, равной 0,5 кГ/см² (точность определения T_c составляет $\pm 1^\circ$). Времена ядерной магнитной релаксации T_1 и T_2 измеряли на когерентном ЯМР-спектрометре спинового эха. Частота резонанса для протонов составляла 21 МГц, длительность 90°-импульса 2 мксек, время восстановления чувствительности приемника после импульса — 8 мксек. Время спин-решеточной релаксации T_1 определяли нуль-методом Карра — Парселя [7], а время спин-спиновой релаксации T_2 — по спаду сигнала свободной индукции [8]. В случае неэкспоненциальности сигнала свободной индукции изме-

Состав реакционных смесей и физико-химические характеристики полиуретановых эластомеров

Серия	Образец	ρ_1	ρ_3	[Урп] [*] , моль/д	$v_e \cdot 10^4$, моль/см ³	$w_f \cdot 10^4$, моль/см ³	Золь-фрак- ция w_s , вес. %	T_c^a , °C**	T_c^a , °C**	T_{20}^b , ° мксек **	T_1 мин мксек
I	1	0,08			1,36	0,98	11,5	-62/-60	-25/-21	525/450	22
	2	0,10			1,13	1,15	13,8	-61/-56	-21/-20	600/450	22
	3	0,11	0,37	1,57	1,03	1,21	16,5	-61/-50	-21/-21	600/400	23
	4	0,12			0,94	1,29	20,8	-60/-52	-20/-21	700/375	22
	5	0,14			0,44	1,40	26,4	-58/-58	-21/-21	775/480	23
II	6	0,07			2,42	1,40	9,3	-55/-54	-26/-22	440/370	24
	7	0,09	0,50	1,87	2,15	1,34	10,8	-54/-52	-18/-20	540/375	25
	8	0,10			1,61	1,53	14,1	-52/-47	-17/-21	-/375	24
	9	0,12			1,31	1,69	19,3	-50/-45	-18/-22	525/400	24
III	10	0,06			3,67	1,01	6,8	-48/-46	-25/-23	400/315	28
	11	0,09			2,82	1,56	12,8	-45/-43	-21/-19	550/415	28
	12	0,13	0,61	2,08	1,29	2,08	22,6	-42/-37	-20/-18	-/440	27
	13	0,15			1,12	2,29	27,9	-42/-35	-22/-20	750/-	27
	14	0,16			1,02	2,40	29,9	-42/-38	-27/-18	650/370	28
IV	15	0,04			4,18	1,03	5,4	-33/-32	-29/-30	325/300	30
	16	0,09			2,81	1,90	11,7	-29/-22	-18/-19	580/410	30
	17	0,12	0,70	2,43	2,11	2,34	19,0	-28/-16	-20/-13	765/410	31
	18	0,13			1,88	2,58	20,9	-27/-17	-26/-15	725/440	30
	19	0,14			1,32	2,67	24,7	-25/-24	-29/-13	735/430	31

* [Урп] — общая концентрация уретановых групп.

** В числителе — исходные образцы, в знаменателе — образцы после удаления золь-фракции.

рили $T_{20}^{\text{ср}}$, за которое принимали время уменьшения начальной амплитуды сигнала в e раз (ошибка измерения T_1 составляла ± 5 ; T_2 — $\pm 10\%$). Температуру стеклования T_c^a определяли из температурной зависимости $T_{20}^{\text{ср}}$. Точность измерения T_c^a составляет $\pm 2^\circ$. В таблице приведены состав, основные физико-химические характеристики использованных в работе полиуретанов и их температуры стеклования.

Известно, что температура стеклования T_c , определенная низкочастотными методами, например термомеханическим методом, понижается с уменьшением густоты пространственной сшивки. Однако, как видно из рис. 1, в данных системах T_c незначительно повышается с уменьшением v_e для всех четырех серий полимеров. Процесс стеклования в таких сложных дефектных системах протекает, видимо, под влиянием нескольких факторов, которыми могут быть и густота пространственной сшивки, и золь-фракция и «свободные» цепи. Концентрация последних двух растет в каждой серии образцов с увеличением доли монофункциональных молекул в исходном олигомере (таблица). Экстраполяция прямых рис. 1 на ось ординат дает значения T_c , соответствующие несплошным композициям

с различным содержанием разветвленных и линейных молекул. Соотношение между ними изменяется в сторону обогащения разветвленными молекулами с ростом ρ_3 . Повышение T_c для неспицтых композиций с ростом ρ_3 может служить доказательством того, что интенсивность молекулярных движений в разветвленных молекулах меньше, чем в линейных. Далее, при переходе от первой серии полимеров к четвертой при любых значениях v_e растет вероятность образования полифункциональных узлов разветвления, содержащих последовательности триол — изоцианат — триол.

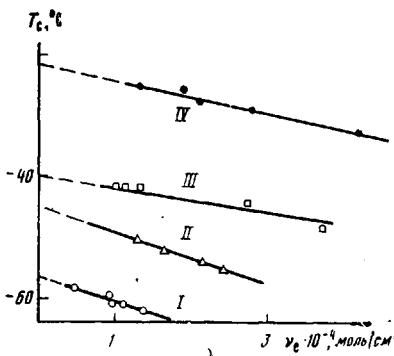


Рис. 1

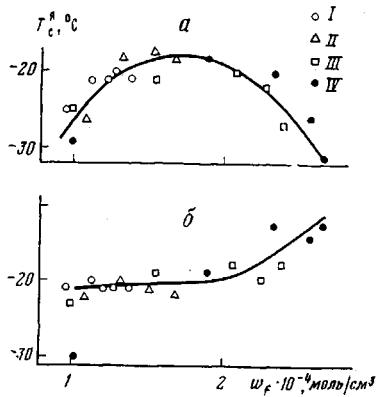


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_c , определенной термомеханическим методом, от густоты пространственной сетки. Цифры у кривых соответствуют номеру серии

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_c^α , определенной методом ЯМР, от концентрации «свободных» цепей для исходных полимеров (а); для полимеров, освобожденных от золь-фракции (б)

Последние должны придавать полимеру наибольшую жесткость и иметь более высокую T_c , что и наблюдается экспериментально (рис. 1).

Для выяснения роли золь-фракции и «свободных» цепей в процессе стеклования полизифируретанов было полезно сравнить экспериментальные данные, полученные термомеханическим и ЯМР методами. На рис. 2, а показана зависимость температур стеклования, полученных методом ядерной магнитной релаксации T_c^α , от содержания «свободных» цепей w_f . Видно, что наблюдаемая зависимость имеет сложный характер. Влияние густоты пространственной сетки на T_c^α в данном интервале изменения v_e при практически постоянном значении w_f незначительное (таблица, образцы 1, 6, 10 и 15). Это обстоятельство позволяет предположить, что на T_c^α и молекулярную подвижность этих полимеров влияют, по крайней мере, два фактора: золь-фракция и «свободные» цепи.

Чтобы исключить влияние золь-фракции на температуру стеклования полизифируретанов, последняя была удалена из образцов экстракцией ацетоном. Затем на этих образцах вновь проводили измерения. При этом зависимость T_c^α от w_f для четырех серий трансформировали в кривую (рис. 2, б). Из рисунка видно, что T_c^α не зависит от w_f до $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$, а затем наблюдается повышение температуры стеклования, как и при измерениях термомеханическим методом.

Характер изменения T_c полимеров после удаления золь-фракции остается прежним: T_c повышается с уменьшением v_e и с увеличением w_f . В то же время T_c у всех образцов без золь-фракции выше, чем у исходных (таблица). При анализе процессов спин-спиновой релаксации обнаружено, что при температурах, превышающих T_c^α , все исходные полиуретаны имеют большие значения T_2 , чем образцы после удаления золь-фракции.

(таблица, $T_2^{\text{ср}}$ при 20°). Это показывает, что в последнем случае усреднение магнитных полей вследствие молекулярных движений меньше за счет появления в образцах структур с более низкими частотами корреляции, и что полимер без золь-фракции стал более жестким.

Экспериментальные результаты не позволяют отдельно проанализировать влияние каждого фактора на молекулярную подвижность, поскольку изученные системы очень сложны. Выяснено, что золь-фракция выполняет роль пластификатора. Однако пластифицирующее действие золя обусловлено не только его количеством, но и качеством, т. е. ММР и содержанием в нем низкомолекулярных циклических структур. Последние попадают в золь-фракцию из исходных олигомеров. Первые образцы каждой серии имеют наиболее низкие T_c^{a} и T_c , по-видимому, потому, что в них золь обогащен низкомолекулярными циклическими структурами, которые хорошо, видимо, пластифицируют систему. В образцах 10–19 молекулярная масса золя в ≈ 2 раза меньше, чем у образцов 1 и 2 (по результатам ГПХ). Поэтому по достижении его количества $\geq 19\%$ температура T_c^{a} понижается наиболее заметно (рис. 2, а, правая ветвь).

Введение монофункциональных молекул в систему приводит к образованию «свободных» цепей и изменению структуры полимера. В этом случае, как показано в работе [9], образуется больше жестких фрагментов с «нулевой» длиной, в которых узлы разветвления — молекулы ТМП соединены через изоцианат. Такие фрагменты могут быть как в межузловой цепи, так и в «свободной». Они, скорее всего, повышают температуру стеклования. Их присутствие маскирует непосредственное влияние «свободных» цепей на молекулярную подвижность полимеров.

Процессы спин-решеточной релаксации практически не зависят от присутствия золь-фракции и «свободных» цепей в пределах одной серии полимеров, поэтому в работе не приведены кривые $T_1 = T_1(T^0)$. Эти зависимости для всех образцов имели по одному минимуму при температуре -12 – -15° , соответствующему резонансному условию $\omega_0 t_c \approx 0,61$. Рассчитанные, как и в работах [10, 11], энергии активации процесса спин-решеточной релаксации, обусловленной сегментальной подвижностью полимеров, изменились в пределах 4,5–5,5 ккал/моль. Рост величины T_1 от 22 до 30 мсек в минимуме этих зависимостей с увеличением ρ_3 (таблица) обусловлен усложнением узлов разветвления и увеличением концентрации уретановых групп в них, что привело к образованию менее подвижных структур с большими временами корреляции молекулярных движений. После удаления золь-фракции, если ее содержание превышало 10 вес. %, T_1 полимеров лишь незначительно увеличивалось в изученном температурном интервале.

Была сделана попытка более подробно проанализировать форму спадов ядерной намагниченности образцов. Последняя может дать дополнительную информацию о структуре полимера, так как спад свободной индукции и величины T_2 очень чувствительны к присутствию в образце протонов с разной подвижностью. Форма спада свободной индукции полимеров часто бывает неэкспоненциальной [12], что было обнаружено и в настоящей работе. Спад свободной индукции изученных образцов описывался одной экспонентой вида $A(t) \sim \exp(-\beta t)$, суммой таких экспонент, а иногда при температурах выше 50° — экспонентой вида $A(t) \sim \exp(-\alpha t^2)$. Такое разнообразие форм спада свободной индукции обусловлено неэквивалентностью протонов в изучаемых полимерах за счет сильной структурной неоднородности полизифиуретанов. Форма спада свободной индукции зависела от состава и температуры образца. Например, полиуретаны, полученные при $\rho_3 \approx 0,37$, имели при комнатной температуре практически экспоненциальный спад свободной индукции (рис. 3, а), а при $\rho_3 \approx 0,50$ в спаде свободной индукции появлялась компонента с меньшим T_2 , но доля ее оставалась малой. Это не позволяло с достаточной точностью разделить спад свободной индукции. Для образцов с $\rho_3 \approx 0,61$ и $\rho_1 \geq 0,13$ и

$\rho_3 \approx 0,70$ спад свободной индукции был 2-компонентный даже при комнатной температуре. Доля компоненты с меньшей величиной T_2 возросла. При температуре $\sim 45^\circ$ для всех образцов наблюдались сложные 2-компонентные спады (рис. 3, б). Такое разделение спада свободной индукции может происходить по двум причинам. Во-первых, благодаря широкому спектру времен корреляции, когда достаточно велика доля протонов с малыми и большими временами T_2 . Их различие хорошо видно на осциллограмме спада в полулогарифмических координатах. Это, вероятно, отно-

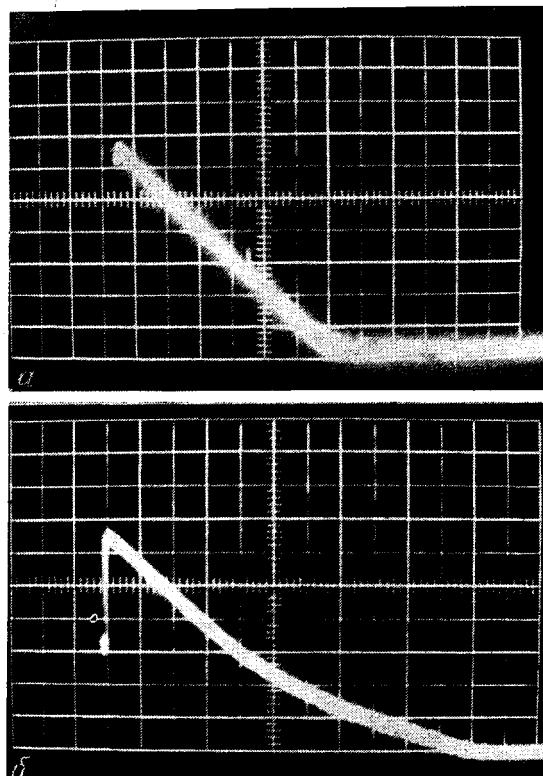


Рис. 3. Осциллограммы спадов свободной индукции
после логарифмического усилителя:
а — для экспоненциальных спадов, 0,5 мсек/деление; б —
для образца 2 при 45° , 0,5 мсек/деление

сится к полимерам с редкими сетками и простой структурой узла разветвления. В этом случае большое T_2 принадлежит более подвижным протонам полиэфирной цепи, а малое — триол-изоцианатным протонам. Во-вторых, 2-компонентность спада может быть вызвана присутствием в полиуретанах микрообластей с сильной заторможенностью движений из-за повышенной жесткости [13]. В системах, полученных при большом содержании ТМП и монофункциональных молекул, образование сложных полифункциональных узлов разветвления может создавать условия для выделения микрообластей с резко пониженной подвижностью на фоне полимерной матрицы [14]. По-видимому, подробное систематическое исследование формы спада в зависимости от состава и температуры позволит охарактеризовать условия образования этих областей и в некоторых случаях определить их количество, исходя из того, что величина начальной амплитуды спада свободной индукции пропорциональна количеству протонов, имеющих данное T_2 . Как видно из вышеизложенного, изучаемая система очень сложна и требует в дальнейшем детальных исследований.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. П. Лодыгиной за полезное обсуждение результатов работы.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кудаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
2. Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A14, 2662, 1972.
3. С. Г. Энгелис, С. М. Батурина, Тезисы докладов на симпозиуме «Полимеры-71», Барнаул, 1971.
4. Г. Б. Германова, Е. В. Кувшинский, Л. В. Мозжухина, И. Б. Белов, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Науковая думка», 1973, № 11.
5. E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. A. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
6. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
7. H. J. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
8. L. L. Hahn, Phys. Rev., 77, 297, 1950.
9. В. В. Евреинов, Ю. Г. Ткач, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 936, 1973.
10. И. И. Назарова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, Тезисы докладов на XVIII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973.
11. И. И. Назарова, Ю. А. Ольхов, В. Б. Назаров, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A17, 78, 1975.
12. В. Д. Федотов, В. М. Чернов, Докл. АН СССР, 224, 891, 1975.
13. R. A. Assink, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 59, 1977.
14. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A18, 150, 1976.

THE STUDY OF MOLECULAR MOBILITY AND STRUCTURE
OF CROSS-LINKED POLYURETHANES USING THERMOMECHANICAL
AND NMR METHODS

Nazarova I. I., Olykhov Yu. A., Baturin S. M.

Summary

Thermomechanical and NMR methods have been employed to study the effect of free chains on the molecular mobility and structure of cross-linked ester-urethane elastomers. The temperature dependences of the spin-spin and spin-lattice relaxation times of the polymers were found and their glass transition temperatures were determined with the both methods. The decays of free induction were analysed for the specimens of various compositions under different temperatures. It was shown that the free induction decrease of cross-linked polyurethanes may be described by an exponent $A(t) \sim \exp(-\beta t)$ or by sum of such exponents, or by exponent of the form $A(t) \sim \sim \exp(-\alpha t^2)$ in dependence of the polymer fraction and temperature. The analysis of the free induction decay will allow apparently judge about the presence of polyurethanes microregions possessing a various molecular mobility.
