

СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПЛОТНОСТЬ СЕТКИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В СПИТАХ ПОЛИУРЕТАНАХ

Назарова И. И., Горбушкина Г. А., Батурина С. М.

Концентрация цепей между узлами разветвления v_e — один из наиболее важных параметров спицового полимера. Изменение v_e обычно приводит к резкому изменению физико-механических свойств: модуля упругости, предела прочности, относительного удлинения, характеристических температур материала и т. д. При исследовании свойств полимерных материалов необходимыми бывают даже относительные оценки плотности химического спшивания. В связи с этим актуальны исследования, направленные на поиски новых методов определения v_e .

Нами были исследованы полиуретаны, синтезированные из олигомеров разной природы цепи — сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена

Физико-химические характеристики полиэфиуретанов, полученных из ППГ

$v_e^* \cdot 10^4$, моль/см ³	T_c	T° при T_1 мин	T_1 мин, мс	T_2^{40}	T_2^{60}	T_2^{70}
				мкс	мкс	мкс
0,38	1	37	35	570	850	900
1,46	5	37	35	530	700	705
2,40	7	43	39	365	575	615
3,80	10	52	43	260	410	450

* Измерения выполнены Ольховым Ю. А.

(ТГФ — ОП), полиоксипропиленгликолей (ППГ), олигобутадиендиолов. В данной работе проведен анализ температурных зависимостей времен спин-спиновой релаксации T_2 , а также зависимостей T_2 от v_e при различных температурах для спицовых полиэфиуретановых эластомеров (ПЭУ) с целью выяснения возможности оценки v_e по T_2 .

Ниже приводятся данные для эластомеров, которые получены из ППГ с $M_n=970$ и $M_w/M_n=1,01$, 2,4-толуилидендиизоцианата и 1,1,1- trimетилолпропана. Значения v_e определяли методом Клаффа. Набухание образцов проводили в ТГФ.

Ранее [1, 2] было показано, что в редкоспицовых ПЭУ температура стеклования T_c и температура минимума времени спин-решеточной релаксации T_1 определяются концентрацией уретановых групп в межузловых цепях, а не концентрацией узлов разветвления. Так, T_c ПЭУ из ТГФ — ОП повышается всего на 5–6° при росте v_e от 0,7 до $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ [1], а для ПЭУ, полученного из ППГ, — на 10° при росте v_e от 0,3 до $3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Несколько заметнее (на 15°) повышается при этом температура минимума T_1 [2]. Кроме того, нами было обнаружено, что времена спин-спиновой релаксации очень чувствительны к изменению параметра v_e при температурах выше температуры минимума T_1 , а также к содержанию золь-фракции при определенных ее количествах (>20 вес.% для данных систем).

В качестве примера на рис. 1 показаны температурные зависимости T_2 , а в таблице приведены физико-химические и релаксационные характеристики для образцов ПЭУ, синтезированных из ППГ. Видно, что выше T_c время спин-спиновой релаксации резко возрастает с повышением температуры, затем скорость роста T_2 уменьшается и, начиная с некоторой температуры, T_2 практически перестает зависеть от нее. Эта температура определяется составом полиуретана. Для данных ПЭУ она составляет 60°. Для ПЭУ из ТГФ — ОП выход на плато начинается при более низких тем-

пературах [3], для полиуретанов из олигобутадиендиола — выше 20°. Такие температурные плато для T_2 наблюдали при исследовании спицых, на- бухших ПММА, ПЭО [4], спицых *cis*-1,4-полибутадиенов [5].

Наличие плато в условиях, когда развита сегментальная подвижность межузловых цепей, а времена корреляции молекулярных движений уменьшаются с ростом температуры и бывают значительно меньше T_2 , может быть связано только с тем, что движения анизотропны и не усредняют до нуля ядерные диполь-дипольные взаимодействия [4]. Ослабление сетки физических связей с повышением температуры образцов должно было бы приводить к росту T_2 , поэтому появление в этих условиях плато обусловлено

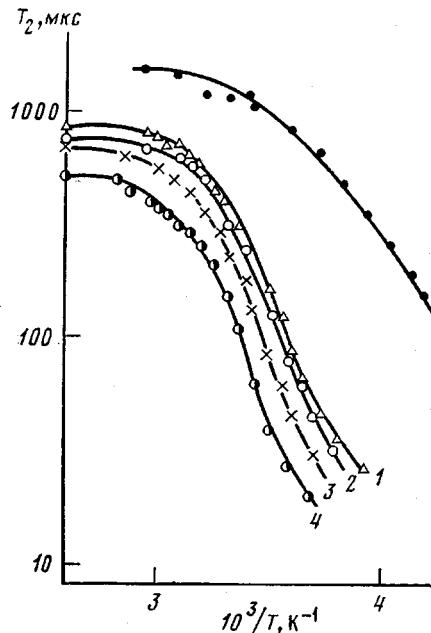


Рис. 1

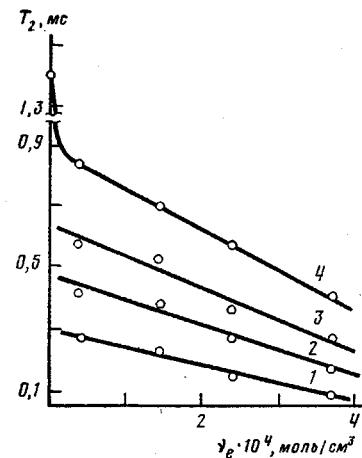


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 для спицых ПЭУ, полученных из ППГ с $v_e \cdot 10^4 = 0,38$ (1); 1,46 (2); 2,40 (3), 3,80 моль/см³ (4) и для полиуретана из олигобутадиендиола (5)

Рис. 2. Зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 от v_e для спицых ПЭУ, полученных из ППГ, при 20 (1), 30 (2), 40 (3), 60° (4)

лено сеткой химических связей, количество которых не меняется с изменением температуры вплоть до температур деструкции. Следовательно, величина T_2 спицового полимера при температуре плато определяется в основном величиной плотности химической сетки v_e .

На рис. 2 приведены зависимости T_2 от v_e при различных температурах выше T_c . Видно, что для изученной системы в данном интервале температур и величин v_e эти зависимости линейны. Точками обозначены экспериментальные значения T_2 , а прямые проведены после обработки данных методом наименьших квадратов по следующим формулам:

$$T_2^{20} = 295 - 55 v_e$$

$$T_2^{30} = 467 - 81 v_e$$

$$T_2^{40} = 630 - 100 v_e$$

$$T_2^{60} = 897 - 133 v_e,$$

где надстрочный индекс указывает температуру, при которой проводились

измерения T_2 . Зависимости такого рода, по-видимому, могут использоватьсь для оценки v_e . Для наиболее корректного определения этой величины важно правильно выбрать температуру измерения T_2 . Чтобы избежать ошибки, связанной с вкладом в T_2 сетки физических связей, необходимо проводить измерения времени релаксации в области плато или при температурах, близких к нему. Далее, как видно из рис. 2, в этих случаях наклон зависимости $T_2 - v_e$ больше, чем при более низких температурах, и поэтому изменения T_2 в зависимости от v_e намного превышают ошибку измерения T_2 . Для современной аппаратуры ошибка измерения T_2 , как правило, составляет $\pm 10\%$.

Исходя из литературных данных и наших исследований, для разных классов полимеров можно построить калибровочную зависимость T_2 от v_e для определения последней методом ЯМР-релаксации. Однако важно выяснить, в каком интервале v_e имеет место линейная зависимость между этими параметрами. Нами установлено, что полученные прямые нельзя экстраполировать к нулевому значению v_e . Величина T_2 для линейного полиуретана, синтезированного из ППГ и 2,4-толуилендиизоцианата, составляет 1400 мкс, тогда как T_2 , полученное при экстраполяции найденной зависимости к $v_e = 0$, составляет 900 мкс (рис. 2). Отсюда следует, что введение в реакционную смесь малых количеств разветвляющего агента приводит к резкому уменьшению T_2 . В некотором интервале значения v_e для редких сеток (и, возможно, в области, когда разветвленный полимер еще не имеет сплошной химической сетки) зависимость T_2 от v_e может быть другой, например экспоненциальной. Такая зависимость наблюдалась нами между T_2 и концентрацией уретановых групп [2]. Поэтому описанный метод можно использовать только для полимеров со значениями $v_e \geq 0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Поскольку при постоянстве v_e величина T_2 зависит от ряда факторов (температуры, состава образца, условий синтеза), линейная зависимость T_2 от v_e будет индивидуальна. При заданной совокупности условий, используя полученную калибровочную зависимость T_2 от v_e , можно по величине T_2 оценить плотность химической сетки полимера. Особенно этот метод полезен в тех случаях, когда требуется быстрое определение v_e при получении партий полимеров в производстве, для серийных анализов, для сравнительной оценки полимеров по v_e . На измерение T_2 образца полимера требуется ~ 5 мин вместе с затратами времени на терmostатирование. В этом смысле известный метод определения Клаффа более трудоемок.

ЛИТЕРАТУРА

- Назарова И. И., Ольхов Ю. А., Назаров В. Б., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 78.
- Nazarova I. I., Ol'khov Yu. A., Baturin S. M. NMR Relaxation in crosslinked polyetherurethane elastomers. Magnetic Resonance and Related Phenomena / Ed. Kundla E., Lippmaa E., Saluvere T., Berlin – Heidelberg – N. Y.: Springer – Verlag, 1979, p. 515.
- Назарова И. И., Корсунский А. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 590.
- Готлиб Ю. А., Лившиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
- Minie G. C., Jonas J., Rowland T. J. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 1061.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.VII.1984