

**ИССЛЕДОВАНИЕ СШИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР**

*Волкова Н. Н., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н.,
Смирнов Л. П.*

В настоящей работе приведены результаты изучения импульсными методами ЯМР молекулярной подвижности сшитых полиэфируретановых эластомеров (СПЭУ), полученных на основе сополимера ТГФ и окиси пропилена, 2,4-толуилендиизоцианата и 1,1,1-триметилолпропана при 303 К в присутствии катализатора уретанообразования дибутилдилауриата олова (ДЛО). ММ сополимера составляла 1800 ± 30 [1].

Время релаксации в условиях многоимпульсного спин-локинга T_{2e} и спин-спиновой релаксации T_2 измеряли для ядер ^1H в интервале температур 130–430 К на многоимпульсном ЯМР-спектрометре, работающем на частоте 57 МГц [2].

Использовали многоимпульсную последовательность $90^\circ y - \tau - (\phi_x - 2\tau)^N$, где ϕ_x – импульс, поворачивающий намагниченность вокруг оси x на угол ϕ , а τ – расстояние между импульсами. В эксперименте величина 2τ была равной 11,1 мкс, а угол ϕ составлял 60° , что позволяло наиболее точно определить положение минимума зависимости $\ln T_{2e}$ от обратной температуры $1/T$ (рис. 1). Отметим, что вплоть до температуры 410 К отклонение экспериментальной кривой затухания поперечной намагниченности от экспоненциального вида не превышало 2 %.

Минимум T_{2e} удовлетворяет условию $\phi\tau_c/2\tau \approx 1$, причем τ_c , соответствующее минимуму T_{2e} , равно 10^{-5} с. Температурная зависимость τ_c описывается уравнением Аррениуса. Действительно, слева от минимума, где $T_{2e} \sim \tau_c$ [3], экспериментальные данные хорошо описываются уравнением прямой в координатах $\ln T_{2e} - (1/T)$ (рис. 1), энергия активации рассматриваемого движения $E_a = (31 \pm 1) \cdot 10^3$ Дж/моль. Оценка значения предэкспоненциального множителя τ_0 дает величину, равную 10^{-12} с.

В области низких температур, находящейся справа от минимума, T_{2e} не зависит от температуры (рис. 1), что соответствует жесткой решетке с заторможенными движениями [3]. Релаксация в области температур, лежащих слева от минимума, обусловлена сегментальной подвижностью, появляющейся в полимере выше температуры стеклования, когда происходит разрыв водородных связей. Выше температуры 410 К на экспериментальных кривых затухания намагниченности видно отклонение от экспоненциальности, что свидетельствует об увеличении разрывов химических связей основной цепи.

В работе с целью изучения кинетики разрушения полимерной сетки при термодеструкции СПЭУ мы использовали теоретическую зависимость концентрации сшивок n , приходящихся на одно мономерное звено в сетчатом полимере, от T_2 в области повышенных температур [4]

$$n = \frac{1}{T_2} \cdot \frac{5,6}{s\gamma[(\Delta H)_0^2]^{\frac{1}{2}}}, \quad (1)$$

где s – число мономерных звеньев в статистическом сегменте, $\gamma[(\Delta H)_0^2]^{\frac{1}{2}}$ – второй момент жесткой решетки, измеренный ниже T_c . Справедливость формулы (1) ранее была экспериментально подтверждена на примере трех сшитых полимеров (сшитые ПС, ПММА и полизопреновый каучук) [4, 5].

Нами показана применимость формулы (1) для определения густоты сшивок в полиэфируретановых эластомерах. Из рис. 2 видно, что при температурах, больших 360 К, T_2 не зависит от температуры, причем в области плато значения T_2 обратно пропорциональны плотности сшивок n_e .

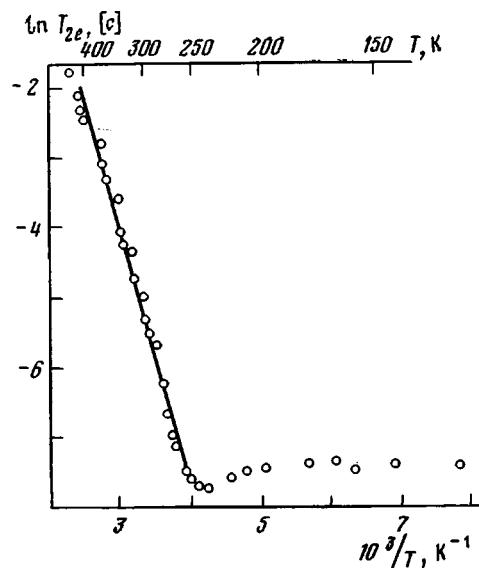


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени релаксации T_{2e} от обратной температуры для полиэфиуретана с $v_e = 1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/см³

Рис. 2. Зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 от температуры для олигоэфира (1) и полиэфиуретанов с $v_e \cdot 10^{-4} = 0,02$ (2); 1,22 (3); 2,50 (4); 4,22 моль/см³ (5)

Рис. 3. Зависимость $1/T_2$ в области плато от плотности сшивания СПЭУ

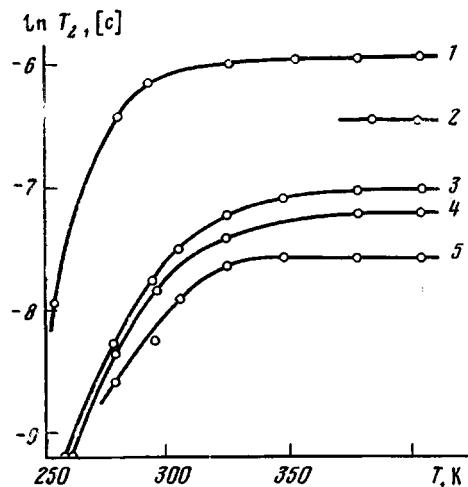


Рис. 2

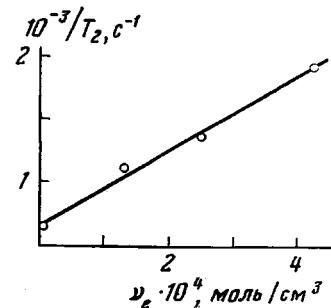


Рис. 3

(рис. 3)¹. Линейный характер зависимости v_e от $1/T_2$ позволяет использовать данные ЯМР-метода по затуханию поперечной намагниченности для изучения закономерностей изменения количества сшивок при термодеструкции СПЭУ.

В работах [7, 8] при исследовании кинетики термического разложения СПЭУ калориметрическим и гравиметрическим методами было установлено, что образцы СПЭУ, синтезированные при 303 К в присутствии ДЛО, имеют энергии активации термодеструкции значительно более низкие, чем образцы, полученные при более высоких температурах синтеза без катализатора уретанообразования, и было высказано предположение, что указанное понижение энергии активации термодеструкции СПЭУ обусловлено образованием при высоких скоростях отверждения пространственных структур с напряженными химическими связями. Однако использованные в работах [7, 8] методы исследования кинетики термодеструкции СПЭУ не позволяют непосредственно отнести полученные кинетические параметры к процессу разрыва химических связей в основной полимерной цепи, поскольку эти методы обычно позволяют определить лишь некую суммарную характеристику нескольких

¹ Значения v_e для изученных СПЭУ определяли методом Клаффа [6].

процессов, протекающих при разложении полимеров. В связи с этим представлялось целесообразным провести сопоставление кинетических закономерностей измерения массы и концентрации сшивок при термодеструкции СПЭУ.

Относительное изменение концентрации сшивок при термическом разложении образца СПЭУ с начальной концентрацией химических узлов v_e , равной $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, определяли методом ЯМР, поскольку при этом в отличие от метода Клаффа можно получить полную кинетическую кривую с использованием одной навески. На рис. 4 показаны кинетические кривые относительного изменения массы и концентрации сшивок в результате деструкции указанного выше образца СПЭУ при 482 К в вакууме (остаточное давление 1,3 Па). Величины T_2 измеряли при 383 К. При указанной температуре разложение образца не наблюдалось, о чём

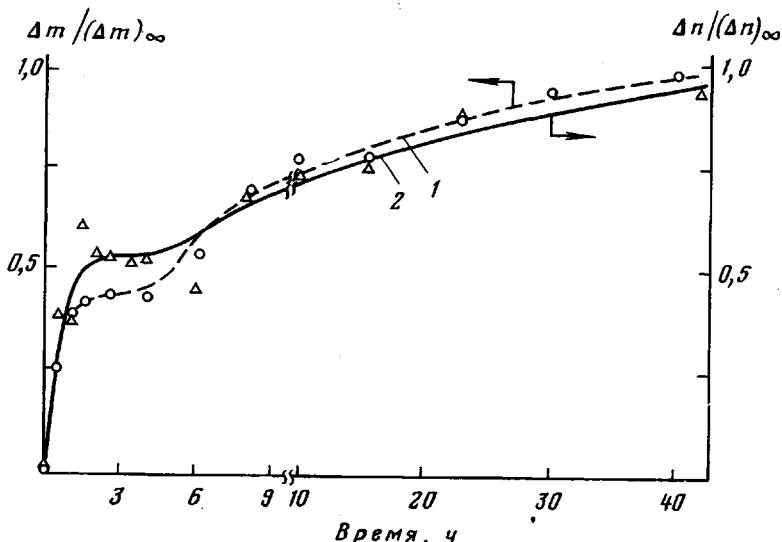


Рис. 4. Кинетические кривые относительного изменения массы (1) и относительного изменения концентрации сшивок (2) при термической деструкции СПЭУ с начальной плотностью сшивания $v_e = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³

свидетельствует рис. 1, из которого видно, что отклонение $\ln T_2$ от аррениусовой зависимости, связанное с изменением характера релаксации и, следовательно, с появлением более подвижных образований, свидетельствующих о разрушении полимерной сетки, начинается выше температуры 410 К.

Кинетическая кривая относительного изменения количества сшивок хорошо совпадает с кинетической кривой относительного изменения массы полимера при термодеструкции, при этом предельное изменение массы $(\Delta m)_\infty$ составляет 17% от общей массы образца, а T_2 после 40 ч разложения СПЭУ в вакууме соответствует практически полному исчезновению химических узлов сетки (рис. 2, кривая 2). Следует отметить, что разрушение полимерной сетки имеет сложный, ступенчатый характер, причем вторая стадия разрушения полимерной сетки, как и вторая стадия кинетической кривой изменения массы, удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка с близкими константами скорости ($k \approx 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Таким образом, изменение массы при термодеструкции СПЭУ непосредственно связано с разрушением основной цепи полимера, а не боковых групп и ответвлений, и по кинетическим закономерностям, полученным при изучении термического разложения СПЭУ гравиметрическим

методом, вполне правомерно судить о закономерностях кинетики разрушения их полимерной сетки.

Авторы благодарят Ю. А. Ольхова за предоставление образцов и И. И. Назарову за помощь при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
2. Ерофеев Л. Н., Ветров О. Д., Шумм Б. А., Исаев М. Ш., Манелис Г. Б. Приборы и техника эксперимента, 1977, № 2, с. 145.
3. Хитрин А. К. В кн.: Радиоспектроскопия: Материалы Всесоюзного симпозиума по магнитному резонансу. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 1980, с. 107.
4. Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2299.
5. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
6. Cluff E. F., Gladding E. K., Pariser R. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 8, p. 341.
7. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 199.
8. Волкова Н. Н., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 827.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.III.1981

УДК 541.64:543.422.23

О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕТИЛЕНМОЧЕВИНЫ

*Слоним И. Я., Лихина В. З., Горбунов В. Н.,
Алексеева С. Г., Урман Я. Г.*

Полиметиленмочевина (ПММ) образуется при конденсации мочевины с формальдегидом в кислой среде и представляет собой нерастворимый в воде и в органических растворителях белый порошок. Изучение структуры ПММ и условий ее образования необходимо для разработки технологии мочевиноформальдегидных смол (МФС), особенно в связи с вопросом о зависимости между их строением и растворимостью.

Предлагали различные циклические и линейные структуры ПММ [1, 2]. Наиболее вероятной, по литературным данным, считается структура из 6–8 остатков мочевины, соединенных метиленовыми мостиками, предложенная Штаудингером [3] на основании элементного анализа и Бехером [4] по ИК-спектрам. Однако прямых доказательств такой структуры, а также данных о природе концевых групп, насколько нам известно, нет.

В настоящей работе для определения структуры ПММ применен метод ЯМР-¹³C, успешно использованный ранее при изучении строения МФС [5].

Образцы ПММ получали конденсацией мочевины с формальдегидом в течение 5–10 мин в присутствии и в отсутствие инициатора – персульфата калия. Условия конденсации приведены ниже. Осадок ПММ промывали горячей водой и сушили при комнатной температуре в вакууме.

Для съемки спектров ЯМР-¹³C в качестве растворителя использовали концентрированный (65 вес. %) водный раствор ZnCl₂. Концентрация ПММ 10–12 %. Спектры снимали на приборе «Брукнер WH-90» на частоте 22,63 МГц с развязкой ¹³C – {¹H} при комнатной температуре. Внутренним стандартом служил диоксан, для которого принят химический сдвиг 67,4 м.д. Добавление стандарта и калибровку химических