

О СТРУКТУРНЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИУРЕТАНОВ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

Буканова Н. Н., Козлов В. Т., Тарасова З. Н.

Исследованы методом ЭПР и золь-гель-анализа структурные превращения при радиолизе вальцаемых уретановых каучуков различного молекулярного строения (таблица).

Образцы облучали в вакуумированных до 10^{-3} тор кварцевых капиллярах. Все образцы исследовали в одной серии опытов, облучали в одной связке, положение которой строго фиксировали в зоне излучения источника ^{60}Co при мощности дозы 4,5 Мрад/ч. Для регистрации спектров ЭПР использовали методику, описанную в работах [1–4]. Величины радиационных выходов свободных радикалов G_R рассчитывали из линейных участков кривых накопления радикалов в образцах при 77 К в интервале доз облучения 20–80 Мрад. Отклонение от линейности на данном участке кривой накопления радикалов у исследованных ПУ не превышает $\pm 10\%$. Наблюдаемое в интервале доз облучения 1–20 Мрад заметное (особенно при ~ 1 Мрад) отклонение от линейности на кривой накопления радикалов объясняется наличием фоточувствительных парамагнитных центров, отбеливаемых в течение 10 с при 77 К и $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ [3, 4]. С увеличением дозы облучения в интервале 20–80 Мрад вклад эффекта отбеливания в изменение величин G_R практически несуществен (менее $\pm 10\%$).

Величина g -фактора в пределах погрешности измерений для ПУ оказалась равной g -фактору углеводородных эластомеров [1] ($g = 2,003 \pm 0,002$). Во всех случаях линия дифенилпикрилгидразила ложилась на центральный перепад.

Определение растворимости облученных эластомерных образцов проводили по методике работы [5]. В качестве растворителя использовали МЭК. Показатели растворимости определяли в образцах, радиолизованных при температуре жидкого азота, т. е. 77 К, как и в случае определения свободных радикалов методом ЭПР.

В таблице представлены величины радиационно-химических выходов свободных радикалов G_R и обратные значения этих величин $1/G_R$, характеризующие первичную устойчивость эластомерных молекул к распаду на радикалы при радиолизе [4]. На рис. 1 показаны спектры ЭПР исследованных ПУ при дозах 1 и 41 Мрад. При дозе 1 Мрад спектры различных ПУ сравнительно близки по форме. При дозе 41 Мрад форма и интенсивность спектров резко различаются. Например, характерный спектр СКУ-8ПГ имеет шесть компонентов сверхтонкой структуры, что указывает на взаимодействие неспаренного спина с пятью протонами. Центральный перепад также указывает на нечетное число протонов. Вероятно, при облучении отщепление атома Н происходит от группы CH_2 , противостоящей группе $-\text{CH}_3$, т. е., по-видимому, в пропиленовом звене. Аналогичный спектр наблюдался ранее для СКЭП в работах [1, 3]. Спектр СКУ-8 похож на спектр ЭПР, возникающему при отщеплении атомов Н от винилиденовых групп, например в случае ПЭ [3]. Интерпретация спектров других ПУ затруднена. В случае эластомеров СКУ-ПФД расстояние между компонентами сверхтонкой структуры уменьшается, сама эта структура «смазывается», а спектр в целом заметно сужается. Эти явления, как правило [6], обусловлены $\pi - \sigma$ -сопряжением неспаренного спина (в данном случае с группой дифениленов).

Наличие боковой метильной группы в сложноэфирной компоненте каучука СКУ-8ПГ определяет несколько меньшую его радиационную устойчивость по сравнению с СКУ-8, что следует из сопоставления величин $1/G_R$ (таблица). Ранее на примере ПЭ и ПП [3, 4] отмечалось, что боковые метильные группы снижают величину $1/G_R$.

На рис. 2 даны результаты измерений изменения растворимости исследуемых ПУ в процессе радиолиза при 77 К. Различный ход снижения растворимости эластомеров по мере их радиационного структурирования ото-

Основные компоненты молекулярной структуры, радиационные выходы свободных радикалов, прочностные свойства ПУ

Наименование ПУ	Полиэфир	Изоцианат	Агент, удлиняющий цепь	G_R	$1/G_R$	Предел прочности при растяжении сопротивления разрыву *, МПа	Относительное удлинение при разрыве *, %
СКУ-8	Полиэтиленалипинатдиол $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OH}$	2,4-Толуилидендиизоцианат	1,4-Бутандиол	0,48	2,1	30/12(200)	400/180(200)
СКУ-8ПГ	Полиэтиленпропиленадипинатдиол $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_m\text{OH}$	То же	То же	0,56	1,8	30/10,5(100)	440/520(100)
СКУ-50	Полиэтиленпропиленадипинатдиол $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_m\text{OH}$	То же	Моноаллиловый эфир глицерина	—	—	35/11(200)	520/155(200)
СКУ-ПФ	α,ω -Олигоокситетраметилендиол $\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$	То же	То же	0,97	1,0	35/12,5(300)	515/200(300)
СКУ-ПФД	α,ω -Олигоокситетраметилендиол $\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$	4,4'-Дизоцианатодифенилметан	То же	0,44	2,3	40/11(800)	425/125(800)

* В числителе — до облучения, в знаменателе — после облучения, доза облучения в Мрад в круглых скобках.

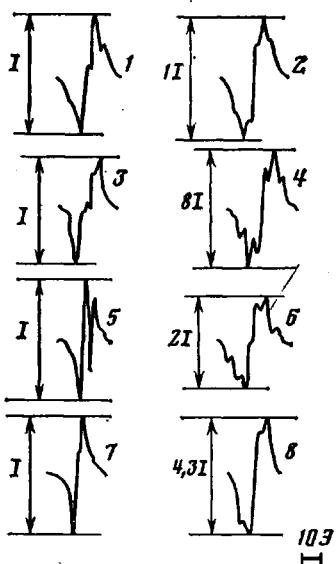


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР облученных при дозах 1¹ (1, 3, 5, 7) или 41 Мрад (2, 4, 6, 8) низкотемпературного радиолиза СКУ-ПФ (1, 2), СКУ-8 (3, 4), СКУ-8ПГ (5, 6) и СКУ-ПФД (7, 8)

Рис. 2. Изменение растворимости s ПУ марок СКУ-8 (1), СКУ-8ПГ (2), СКУ-ПФД (3), СКУ-ПФ (4), СКУ-50 (5) в процессе низкотемпературного радиолиза в зависимости от дозы

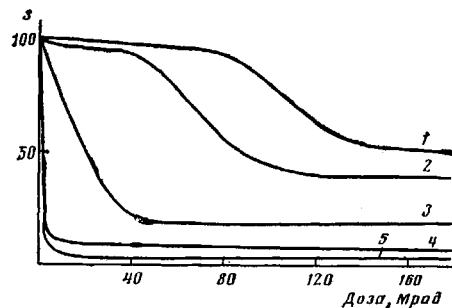


Рис. 2

бражает различную способность исследуемых ПУ к процессам спшивания. Эластомеры СКУ-50, СКУ-ПФ и СКУ-ПФД, содержащие в своей цепи компоненты с двойной связью, интенсивно спиваются на начальных стадиях облучения (до доз ~ 10 Мрад) в отличие от насыщенных ПУ марок СКУ-8 и СКУ-8ПГ. Последние спиваются постепенно в широком интервале доз облучения, что обусловлено, по-видимому, большим содержанием кислорода в полизифирном компоненте полимера и его меньшей активностью по отношению к процессам спшивания по сравнению с активностью кратной связи.

Сопоставляя СКУ-8ПГ и СКУ-50, где последний содержит активную функциональную группу (кратную связь) в компоненте, удлиняющем цепь полимеризации, видно, что в случае СКУ-50 в самом начале процесса радиолиза происходит интенсивное спивание. Затем уже при дозах 5 Мрад (рис. 2) этот эффект практически исчезает, что, вероятно, связано с исчерпанием активных двойных связей эластомера. В результате большей радиационной стойкостью по показателям изменения статической прочности, и особенно относительного удлинения, обладает резина на СКУ-50 по сравнению с резиной из СКУ-8ПГ (таблица).

Сопоставляя следующие два эластомера СКУ-ПФ и СКУ-ПФД, можно отметить, что в случае СКУ-ПФД двукратное увеличение содержания ароматических групп (в диизоцианатной компоненте) резко увеличивает радиационную устойчивость эластомера как к процессам распада на радикалы (таблица), так и к процессам спшивания (рис. 2). Такое увеличение радиационной стойкости, связанной с наличием в эластомерах большего содержания ароматических групп, объясняется способностью бензольных циклов акцептировать и рассеивать поглощенную системой энергию излучения.

Радиационная стойкость полимерных систем тем выше, чем меньше структурных превращений претерпевает полимерная цепь под воздействием радиации [7]. При этом наибольшее влияние оказывают такие глубокие конечные структурные превращения, как деструкция и спшивание, что сказывается на эксплуатационных показателях эластомеров. Расплавшиеся на свободные радикалы полимерные осколки или обратно рекомбинируют (эффект «клетки» [8]) и система принимает исходное положение, или выходят из клетки. В последнем случае могут иметь место два обстоятельст-

за. Во-первых, свободные концы разорванных цепей насыщаются атомами или низкомолекулярными осколками и соединениями, что приводит к деструкции. Во-вторых, после выхода из клетки свободные концы взаимодействуют с другими полимерными цепями, образуя трифункциональную сшивку [9].

Процессы сшивания могут оказывать на радиационную устойчивость эластомерной системы при ее эксплуатации двоякое влияние. Если радиационное сшивание происходит интенсивно только в начале радиолиза, когда разрывов цепей произошло в общей сложности мало, то сшивки цепей, разорвавшихся и несущих нагрузку, препятствуют их релаксации и способствуют устойчивости полимерной системы. Такие особенности структурных превращений соответствующих ПУ, к которым относятся СКУ-ПФ, СКУ-50 и в известной мере СКУ-ПФД, позволяют сделать практический вывод о возможности повышения эксплуатационных свойств радиационно стойких резиновых уплотнителей на основе этих ПУ с помощью их предварительного радиолиза перед эксплуатацией. Но если сшивание происходит постепенно в процессе эксплуатации полимерной системы под облучением, то сшивка концов цепей, отрелаксировавших под действием нагрузки, приводит к тому, что полимер в целом теряет способность восстанавливаться. Это определяет эксплуатационные свойства эластомерных изделий как в статическом режиме нагружения, так и в динамическом.

Учитывая полученные результаты исследования роли структурных элементов в процессах распада и сшивания полимерных цепей при радиолизе рассматриваемых ПУ, можно ожидать, что наибольшей радиационной стойкостью в процессе эксплуатации обладает эластомер СКУ-ПФД с повышенным содержанием ароматических групп. Следующее место занимает СКУ-ПФ. Наименьшей радиационной стойкостью должны обладать эластомеры СКУ-8ПГ и СКУ-8. Эти данные подтверждаются изменением показателей статической прочности и относительного удлинения при разрыве образцов резин на основе исследуемых ПУ после облучения (таблица) [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В. Т., Тарасова З. Н. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 943.
2. Козлов В. Т., Пашинин В. И. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 7, с. 536.
3. Козлов В. Т., Пашинин В. И., Кашевская Н. Г., Ланин С. Н. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, № 1, с. 85.
4. Козлов В. Т., Ланин С. Н., Кашевская Н. Г., Хан А. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 3.
5. Апухтина Н. Н., Черкасова Л. Я. Каучуки и резина, 1969, № 9, с. 15.
6. Блюменфельд Л. А., Воеvodский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1962.
7. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Franck J., Rabinowitch E. Trans. Faraday Soc., 1934, v. 30, p. 120.
9. Лыкин А. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИШП, 1966.
10. Буканова Н. Н., Костерева Г. М., Смирнова В. Ф., Мюллер Б. Е. В кн.: Свойства уретановых эластомеров. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1984, с. 92.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
25.IX.1985