

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРАХ С ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

*Ю. М. Боярчук, Г. И. Медведева, Л. Я. Раппопорт,
И. М. Эрлих*

Одним из способов получения уретановых полимеров с термопластическими свойствами [1] является взаимодействие диизоцианатов со смесью высокомолекулярных и низкомолекулярных диолов [2]. Участие последних в реакции увеличивает число и нарушает регулярное расположение уретановых групп в цепях получающегося полимера. Изменение «эффективной концентрации» этих групп может сопровождаться изменением не

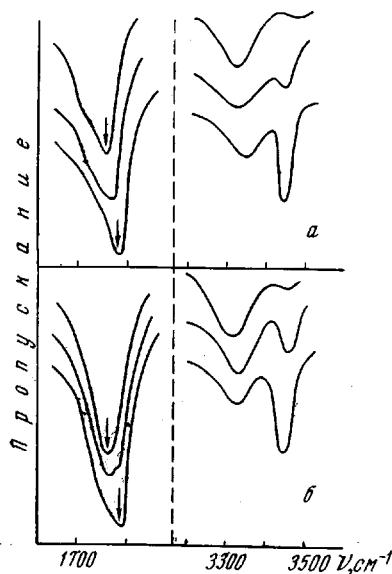


Рис. 1. Спектры растворов полиуретанов в CCl_4 при различных концентрациях:

a — полидиенуретан; *б* — полиоксипропиленуретан

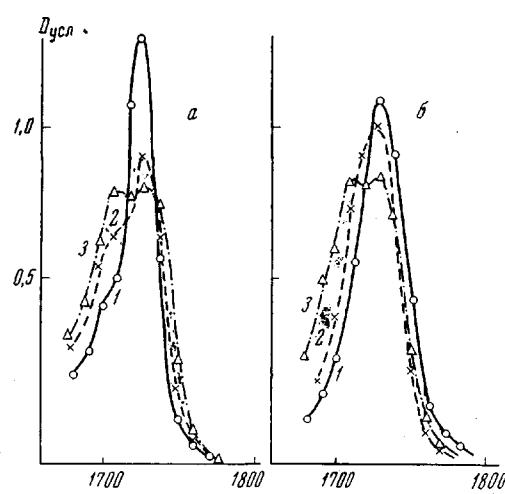


Рис. 2. Полоса $v_2(\text{C}=\text{O})$ уретановой группы в полидиенуретане (*a*) и полиоксипропиленуретане (*б*).

Содержание этиленгликоля: 1, 3 — 10; 2 — 5%

только общего количества, но и видов водородных связей (Н-связей), образующихся при взаимодействии протона — NH — COO-групп со включенными в полимерную цепь протоно-акцепторными атомами. Некоторые заключения о влиянии этой концентрации на NH-связи в полиуретанах могут быть сделаны при сопоставлении между собой чувствительных к этому виду межмолекулярных взаимодействий параметров полос ИК-поглощения, связанных с валентными колебаниями C=O и N—H уретановой группы. В настоящей работе были изучены полидиенуретан (полимер на основе углеводородных диолов, не содержащих в своей цепи протоноакцепторных атомов), полиоксипропиленуретан (полимер на основе простых полиэфиров) и полидиэтиленадипинатуретан (полимер на основе сложных полиэфиров). Все полиуретаны были получены при $\sim 90^\circ$ с использованием олигомердиолов с молекулярным весом около 2000 и толуилен-2,4-диизоцианата. Полимеры различались количеством добавляемого в реакционную смесь этиленгликоля, которое варьировалось от 0 до 20% (от суммарного

веса олигомердиола и дизоционата). ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. При сравнении контуров полос $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$ в спектрах полимеров с различными концентрациями уретановых групп значения оптических плотностей пересчитывали на условные единицы, выбранные так,

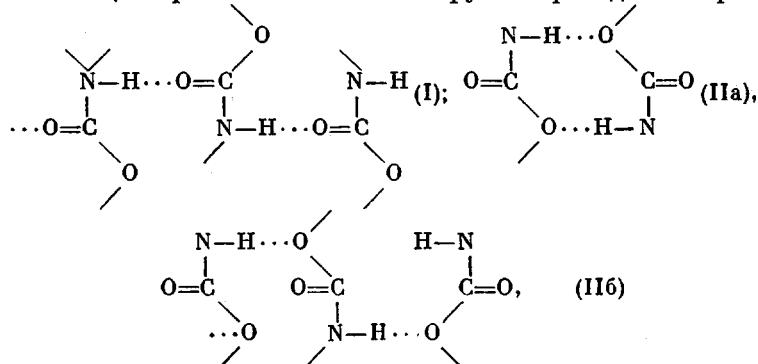
чтобы интегральные интенсивности соответствующих полос были равны между собой.

В полидиенуретане Н-связь может возникнуть только при взаимодействии уретановых групп между собой. Такие взаимодействия в полимере, полученном без добавок низкомолекулярных диолов, приводят к низкочастотному сдвигу как полосы $\text{N}-\text{H}$, так и полосы $\text{C}=\text{O}$ -групп (рис. 1, а). При увеличении концентрации этих групп в полимере в результате добавок низкомолекулярных диолов не наблюдается каких-либо значительных изменений контуров полосы $\text{N}-\text{H}$, включенной в Н-связь уретановой группы. Однако при этом наблюдается появление новой полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы (рис. 2, а). Последнее свидетельствует о том, что при больших концентрациях уретановых групп специфические взаимодействия между ними отличны от взаимодействий в полимерах с низким содержанием таких групп, т. е. в зависимости от условий уретановые группы в полимере могут образовывать два вида комплексов с Н-связями.

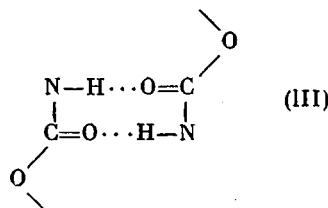
Рис. 3. Полоса $\nu_s(\text{N}-\text{H})$ уретановой группы в полидиэтилендиадипинатуретане

Содержание этиленгликоля: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20%

Исходя из строения уретановой группы, можно предполагать несколько более или менее вероятных строений этих комплексов. Так, наличие двух протоноакцепторных атомов в этой группе приводит к строению:



а возможность существования не только *транс*-, но *цис*-формы [3] — к димерам



Строение комплекса, образующегося при взаимодействии уретановых групп, по-видимому, определяется не только энергией их образования, но и целым рядом дополнительных условий, зависящих от других видов взаимодействий как внутри полимерной цепи, так и между ними. Имеющиеся данные не позволяют приписать комплексам с Н-связью в полидиенуретане какое-либо определенное строение. Но сам факт влияния концентрации уретановых групп в полимере на вид Н-связей между ними указывает на

связь между строением реализующегося комплекса с другими межмолекулярными взаимодействиями.

В полиоксипропиленуретане, в отличие от полидиенуретана, возможно образование Н-связей с участием кислорода простой эфирной группы. Однако Н-связи в этом полимере влияют на параметры полос С=О и N—H практически так же, как и связи в полидиенуретане (рис. 1, б и 2, б). Это можно рассматривать как один из аргументов в пользу ранее сделанного предположения [4], что в полиуретанах на основе простых полиэфиров преобладают Н-связи между уретановыми группами. В полиэтиленадипинатуретане удается наблюдать только N—H полосу уретановой группы (рис. 3). Частота этой полосы больше частот таких полос в полимерах на основе других видов олигомердиолов. Это связано с тем, что в данном полимере реализуются главным образом Н-связи с участием сложноэфирных групп [4]. Поэтому низкочастотное смещение полосы поглощения N—H группы в полиэтиленадипинатуретане при увеличении концентрации уретановых групп в этом полимере, естественно, объясняется увеличением доли комплексов с Н-связью между уретановыми группами, в которых частота N—H ниже частоты этой полосы в комплексах с участием сложноэфирной группы.

Таким образом, на основании изложенных данных можно заключить, что увеличение числа уретановых групп в полиуретанах сопровождается увеличением числа комплексов с Н-связями между этими группами. При этом, как ясно видно в случае полидиенуретана, изменение эффективной концентрации уретановых групп в полимере может сопровождаться и изменением строения комплексов между этими группами.

Выводы

Изучены полосы поглощения $\nu_s(C=O)$ и $\nu_s(N-H)$ уретановой группы в полидиэтиленадипинат, полиоксипропилен- и полидиенуретанах, полученных при разных соотношениях низкомолекулярных диолов. На основании наблюдаемых изменений контуров этих полос делаются заключения о влиянии содержания уретановых групп на характер Н-связей в исследованных полимерах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W r i g h t, Rubber and Plast. Age, 47, 1077, 1966.
2. K. E. E l l e g a s t, Kunststoffe, 55, 306, 1965.
3. T. M. V a l e g o, J. Organ. Chem., 31, 1151, 1966.
4. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Рапопорт и др. Высокомолек. соед., 7, 778, 1965.