

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 2

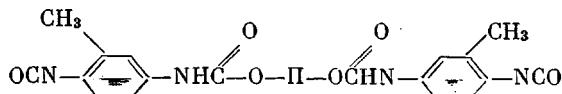
УДК 541.64 : 543.422.4 : 539.2

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИДИЕНДИОЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

***Л. П. Семенова, И. М. Тункель, Е. В. Салманова,
А. С. Лыкин***

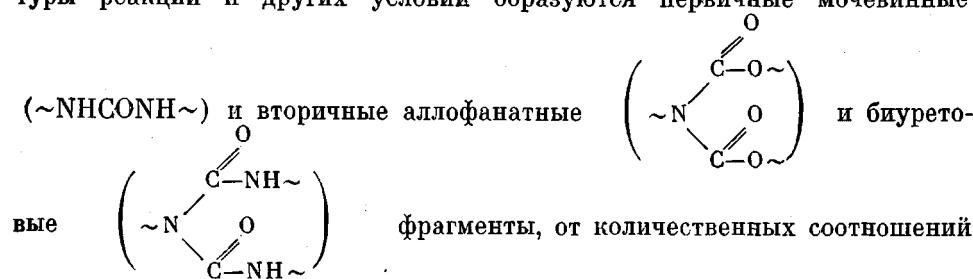
Проведено исследование структуры форполимеров (ФП) на основе полидиендиолов в массе и в растворе. Показано, что концевые изоцианатные группы ФП находятся в ассоциированном состоянии даже в достаточно разбавленных растворах. Методом ИК-спектроскопии качественно определены связи различного типа в спищих ФП: при растворном отверждении ФП триамином при комнатной температуре образуется сетка с мочевинными связями, не содержащая вторичных группировок; спшивание ФП диамином при 120° приводит к образованию сетки, в которой паряду с мочевинными группами содержатся вторичные аллофанатные связи. Изучение реакции ФП с водой показало, что в процессе отверждения ФП возможно протекание этой реакции как побочной.

Уретановые полимеры на основе низкомолекулярных диендиолов — олигодиенуретаны — являются сравнительно новой группой эластомеров, обладающей рядом ценных свойств [1—4]. Получение пространственно спищего эластомера происходит в две стадии: полидиендиолы (с молекулярным весом 1000—4000) OH—P—OH, где P — полибутадиеновый фрагмент $-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\right)_n-\left(-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\right)_m-$, обрабатывают 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) при соотношении реагирующих компонентов 1 : 2, после чего полученный форполимер (ФП)



отверждают с помощью ароматических ди- и триаминов.

Процесс спшивания ФП осуществляется по концевым реакционноспособным группам; при этом в зависимости от дозировки амина, температуры реакции и других условий образуются первичные мочевинные



которых зависят свойства олигодиенуретанов [5].

В работе с помощью ИК-спектров изучены структурные изменения в полимерных цепях при переходе от полидиендиола к ФП и от ФП к спищему эластомеру. ИК-спектры поглощения в области 3600—700 cm^{-1} получены на спектрофотометре UR-20 фирмы Карл Цейс.

На рис. 1 приведены ИК-спектры * поглощения исходного полидиендиола ($M=3000$) и ФП на его основе. Основные полосы поглощения этих полимеров, указанные в таблице, могут быть достаточно четко отнесены к колебаниям определенных функциональных групп на основании имеющихся данных [4, 6–9].

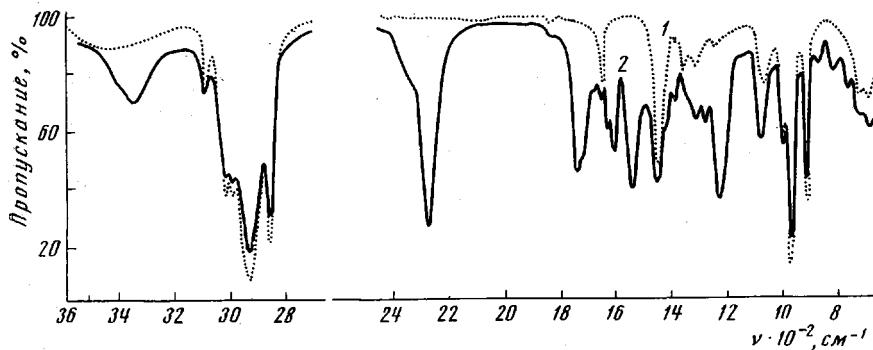


Рис. 1. ИК-спектры полидиендиола (1) и ФП на его основе (2)

Бутадиеновый фрагмент исходного полидиендиола содержит двойные связи различной конфигурации. Из величин оптических плотностей полос поглощения при 970 (двойные связи 1,4-транс) и 912 см^{-1} (двойные связи 1,2) найдено, что распределение двойных связей в полимере следующее: 20% связей 1,2-, 50% 1,4-транс и 30% 1,4-чис. После обработки полидиендиола ТДИ в полимере появляются изоцианатные (2270 см^{-1}) и уретановые группы ($3350, 1730, 1540, 1230\text{ см}^{-1}$). Относительная концентрация этих групп в цепях ФП увеличивается с уменьшением молекулярного веса исходного полидиенола и составляет 1,5–3%.

Уретановые группы концевых фрагментов ФП, содержащие протонодонорные ($-\text{NH}$) и протоноакцепторные группы ($-\text{C=O}$ и $-\text{C-O-}$), участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей, что видно из рассмотрения коротковолновой области спектра (3500 – 3200 см^{-1}), связанной с валентными колебаниями групп NH .

В спектрах растворов образцов ФП (рис. 2), полученных при 50 – 60° , обнаруживается полоса поглощения свободных групп NH при 3450 см^{-1} и полоса связанных водородной связью групп NH с максимумом при 3350 – 3360 см^{-1} [6]. При разбавлении раствора интенсивность полосы связанных групп NH уменьшается, а максимум ее сдвигается в коротковолновую область, что обусловлено разрушением межмолекулярных водородных связей. При концентрации раствора ФП в CCl_4 , равной 0,5 вес. %, группы NH ФП являются преимущественно свободными, хотя небольшое количество межмолекулярных связей сохраняется, в то время как в блоке ФП (рис. 2, спектр 1'') все группы NH практически полностью связаны в ассоциаты.

Карбонильная полоса уретановой группы при 1730 см^{-1} также чувствительна к образованию межмолекулярных водородных связей, хотя и в меньшей степени, чем полоса колебаний NH . При увеличении концентрации раствора заметно увеличивается интенсивность длинноволнового плача этой полосы при 1705 см^{-1} .

Если обработку полидиенола проводить ТДИ при более высоких температурах ($>100^\circ$), в полимерных цепях возникают разветвления в ре-

* Низкомолекулярные полидиендиолы и ФП на их основе представляют собой вязкие жидкости, поэтому при получении их спектров образцы без растворения наносили тонким слоем на кристаллы NaCl . При изучении водородных связей в ФП образцы растворяли в CCl_4 . Вулканизаты (спицые ФП) исследовали в виде тонких пленок $d \sim 0,1\text{ mm}$, отливаемых в пресс-форме в заданных условиях отверждения.

Отнесение полос поглощения в спектрах полидиендиолов и ФП на их основе

$\nu, \text{см}^{-1}$		Функциональные группы	Тип колебаний
в спектре колидиендиола	в спектре ФП		
3450	3450	Связанные OH	Валентные
	3340—3360	Свободные $>\text{N}-\text{H}$	»
3080	3080	Связанные $>\text{N}-\text{H}$	»
3015	3015	$=\text{CH}_2$	»
2990	2990	$-\text{CH}=$	»
2925	2925	$=\text{CH}_2$	Валентные асимметричные
2850	2850	$-\text{CH}_2-$	Валентные симметричные
	2270	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Валентные асимметричные
1640	1730	$-\text{C}=\text{O}$	Валентные
	1640	$-\text{C}=\text{C}-$	»
	1615	—	—
	1590	—	—
	1540	$>\text{N}-\text{H}$	Деформационные
1450	1450	$-\text{CH}_2-$	Деформационные ножничные
	1385	$(-\text{CH}=)$ в 1, 4-транс	—
1350	1310	$-\text{CH}_2-$	Деформационные плоскостные
		$(-\text{CH}=)$ в 1, 4-цис	Деформационные веерные
1240	1280	—	Деформационные плоскостные
	—	—	—
	1230	$(-\text{C}\diagup\text{O}\diagdown\text{C})$	Валентные асимметричные
		$(-\text{O}-\text{C}-\text{N}\text{H})$ и NH	Смешанные
1065	—	—	—
	1070	$(-\text{C}\diagup\text{O}\diagdown\text{C})$	Валентные симметричные
995	995	$(-\text{CH}=)$ в 1, 2	Деформационные вне-плоскостные
970	970	$(-\text{CH}=)$ в 1, 4-транс	»
912	912	$(=\text{CH}_2)$	»
880	880	—	—
820	820	—	—
770	770	—	—
730	730	$(-\text{CH}=)$ в 1, 4-цис	Деформационные вне-плоскостные
685	685	$\text{CH}_2=\text{CH}<$	—

результате образования вторичных аллофапатных фрагментов. Спектрально это выражается в появлении полосы поглощения при 3300 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями групп NH аллофанатов, связанных прочной внутримолекулярной водородной связью с карбонильной группой этого же фрагмента, в результате чего аллофанат имеет циклическое строение [10—13]. Данная полоса может быть использована для количественного определения аллофапатных группировок в ФП [12].

Наиболее интересными являются ИК-спектроскопические данные о структуре пространственно сшитых олигодиенуретанов в связи с тем, что

отсутствуют другие прямые способы оценки типа образующихся ноперечных связей, и заключения о характере пространственных сеток полимеров основываются на данных, полученных при изучении реакций мономерных аналогов.

К настоящему времени исследовано достаточное количество модельных соединений с мочевинными, аллофанатными и биуретовыми группировками и установлены их спектральные характеристики [6, 10–15]. Эти данные были использованы нами для анализа ИК-спектров вулканизатов.

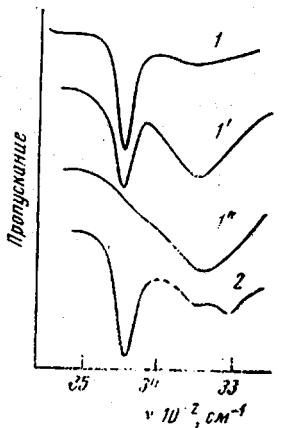


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры 0,5 (1, 2) и 13 вес.%-ных растворов ФП в ССl₄ (1') и ФП в блоке (1''), полученных при 50–60 (1–1'') и 110° (2)

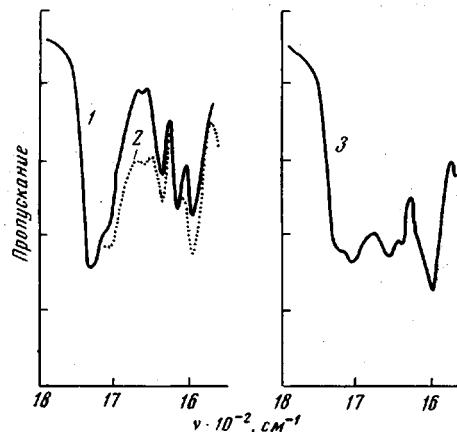


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры ФП (1), ФП с водой при мольном соотношении CO : H₂O = 1 : 20 (2) и эластомера, полученного при взаимодействии ФП с ТА (3)

ФП с концевыми группами NCO являются весьма активными соединениями, что вызывает возможность развития наряду с основной реакцией групп NCO с аминогруппами отверждающего агента различных побочных реакций. Так, например, ФП отверждаются на воздухе без добавления структурирующего агента. Сшивание полимерных цепей при этом протекает за счет взаимодействия ФП с влагой воздуха, к которой изоцианаты достаточно чувствительны.

В спектре тонкой пленки ФП ($d \sim 0,1 \text{ мм}$) после стояния на воздухе при комнатной температуре обнаруживаются следующие изменения: уменьшается оптическая плотность полосы групп NCO при 2270 см^{-1} , увеличивается оптическая плотность полос при 1590, 1640, 1670 и 1705 см^{-1} . Показано, что изменение количества групп NCO на воздухе происходит с практически постоянной скоростью до полного их исчезновения (через 640 час.).

Увеличение интенсивности поглощения при 1640 см^{-1} можно связать, согласно литературным данным, с образующимися мочевинными связями. Заметное усиление поглощения при 1705 и 1670 см^{-1} интерпретировать трудно. Данные полосы не могут быть отнесены к вторичным аллофанатным или биуретовым группировкам, так как не происходит никаких дополнительных изменений в области 3200 – 3500 см^{-1} , которая используется для обнаружения вторичных группировок. Возможно, рассматриваемые полосы принадлежат карбонильным группам карбаминовой кислоты, которая может быть промежуточным продуктом в реакции групп NCO с водой.

Аналогичные спектральные изменения наблюдаются при взаимодействии ФП с водой, добавленной непосредственно в раствор ФП (рис. 3).

С помощью ИК-спектров была исследована структура олигодиенуретанов, получаемых при отверждении ФП ($M=3000$) с помощью 4,4-диамино-3,3-дихлордифенилметана (ДА) и 4,4,4-триаминотрифенилметана (ТА) по разработанным режимам [16, 17].

Синтез олигодиенуретанов на основе ФП и ТА осуществляли при комнатной температуре в диоксане при эквимольном соотношении групп NCO ФП и групп NH₂ отверждающего агента. Как показали ИК-спектры этих эластомеров, все имевшиеся в исходном ФП группы NCO расходуются в ходе отверждения. Изучение кинетики процесса отверждения показало,

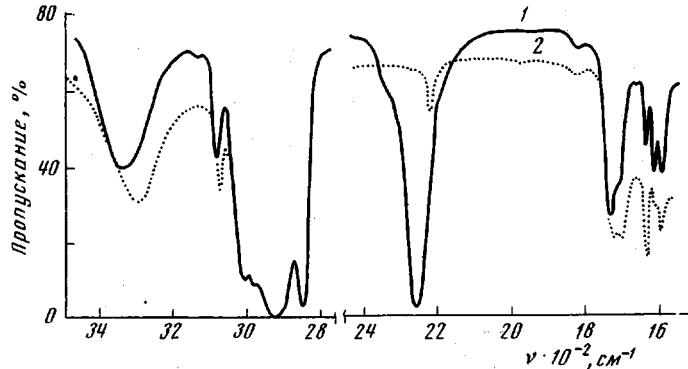


Рис. 4. ИК-спектры ФП (1) и эластомера, полученного при взаимодействии ФП с ДА (2)

что расход групп NCO наиболее интенсивно происходит сразу после смешения компонентов и описывается уравнением скорости реакции второго порядка, как это имеет место для низкомолекулярных соединений [3]. Сшивание полимерных цепей ФП с помощью ТА осуществляется за счет образования мочевинных связей, о чем свидетельствует увеличение в спектре вулканизата поглощения при 1640 см^{-1} (рис. 3). Отсутствие изменений в области валентных колебаний групп NH ($3500-3200 \text{ см}^{-1}$) служит подтверждением того, что в данной системе не происходит заметного образования вторичных группировок — аллофанатных или биуретовых.

Таким образом, можно утверждать, что пространственная сетка, образованная при отверждении ФП эквимольной дозировкой ТА, является достаточно однородной по типу образующихся связей. Однако не все имевшиеся в ФП группы NCO, по-видимому, расходуются на образование пространственной сетки. В спектре вулканизатов обнаруживаются дополнительные полосы поглощения при 1705 и 1670 см^{-1} , которые наблюдались в реакциях ФП с водой. Это указывает на возможное протекание побочных реакций в ходе отверждения ФП.

В отличие от методики растворного отверждения ФП с помощью ТА отверждение диаминами по стандартной методике проводили в массе олигомера при 120° [17]. Как видно из ИК-спектров (рис. 4), в этих условиях наряду с первичными мочевинными связями образуются вторичные аллофанатные группировки. Об этом свидетельствует тот факт, что в спектрах эластомеров на основе ФП и ДА по сравнению со спектром исходного ФП максимум полосы поглощения групп NH смешен в область больших длин волн (3300 см^{-1}). Кроме того, в спектре появляется полоса поглощения при 1695 см^{-1} , характерная для длинноволновой компоненты карбонильного поглощения аллофаната и не совпадающая с поглощением карбонила уретановой группы [10].

К сожалению, из-за значительного перекрывания полос поглощения групп CO и NH в уретановых, мочевинных, аллофанатных и биурето-

вых группировках количественное соотношение этих группировок при одновременном их присутствии в эластомере не может быть рассчитано. Однако, как видно из приведенных данных, ИК-спектры могут быть использованы для обнаружения этих группировок и качественного сравнения строения эластомеров, полученных в разных условиях.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
14 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Апухтина, И. Б. Белов, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 109.
2. И. М. Тункель, З. Н. Котова, В. Г. Гольдер, В. Ш. Пастернак, Каучук и резина, 1972, № 3, 10.
3. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
4. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, А. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
5. Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 32, 94.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, «Химия», 1965.
8. J. L. Binder, J. Polym. Sci., A1, 47, 1963.
9. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965, стр. 5.
10. J. C. Kogon, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4911, 1956; J. Organ. Chem., 26, 3004, 1961.
11. Л. И. Конусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.
12. И. А. Жаркова, Ф. А. Жогова, В. В. Жарков, Пласт. массы, 1968, № 10, 55.
13. В. В. Жарков, Л. И. Конусов, А. Д. Савельева, Р. С. Алехин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (Полиуретаны), Киев, 1968, вып. 5.
14. К. Nakajima, M. Ino, J. Matsubara, Экспресс-информация «Синтетические высокополимерные материалы», 1970, № 5, 15.
15. R. Merten, D. Lauerer, Kunststoffe, 55, 249, 1965; Makromolek. Chem., 101, 337, 1967.
16. Е. Г. Анисимова, З. Н. Котова, Каучук и резина, 1972, № 9, 7.
17. Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Л. П. Семенова, Каучук и резина, 1974, № 6, 10.