

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ,
СОПРОВОЖДАЮЩИХ ВВЕДЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП
В ЦЕПЬ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Лаптев С.В., Ватулов В.Н., Керча Ю.Ю.,
Яковенко А.Г., Ярошенико В.В., Греков А.Н.,
Литвин И.Я.

Перспективность полиуретановых иономеров определяется сочетанием в них свойств иономеров вообще со специфическими свойствами полиуретанов. Это привлекает к ним внимание и открывает перспективу расширения областей их практического применения [1, 2].

Введение ионогенных групп в цепь сегментированных полиуретанов, которым свойственна микрогетерогенная структура, обусловленная сегрегацией блоков различной жесткости [3], должно приводить к появлению дополнительных сильных ионных связей между полимерными цепями. Вследствие этого могут происходить определенные изменения в структуре полиуретанов, сопровождающиеся, в частности, перестройкой в них сетки водородных связей. Данных о влиянии ионогенных солевых групп на другие типы взаимодействий в полиуретановых иономерах все еще недостаточно, а выводы и предположения о характере этого влияния во многом неоднозначны [4, 5]. Так, авторы работы [4] считают, что вследствие расположения хлоридных анионов в области уретанового фрагмента могут образовываться только слабые водородные связи между уретановыми группами. Однако с такими выводами не согласуется сдвиг полос валентных колебаний ассоциированных групп NH в низкочастотную область спектра, который авторы работы [5] объяснили тем, что уретановые группы, только с незначительной вероятностью связывавшиеся с такими же в соседних цепях перед кватернизацией, после обработки HCl в результате образования ионных сшивок располагаются одна против другой.

В настоящей работе приведены результаты ИК-спектроскопических исследований ряда уретансодержащих соединений, целью которых было изучение природы спектральных эффектов, сопровождающих введение ионных групп в цепь полиуретанов. Исследованы: 1) полиуретансемикарбазиды (ПУС), синтезированные на основе олигоокситетраметиленгликоля ($M=1000$), 4,4'-дифенилметандиизоцианата, N-метилдиэтаноламина и дигидразида изофталевой кислоты при соотношении компонентов 1:3:1:1; 2) полизэфиуретаны (ПЭУ), синтезированные на основе олигоокситетраметиленгликоля ($M=1000$), 4,4'-дифенилметандиизоцианата, N-метилдиэтаноламина и 1,4-бутандиола при соотношении компонентов 1:3:1:1 и 1:4:1:2 (второй из них способен кристаллизоваться); синтез ПУС и ПЭУ описан в работе [6]; 3) линейный кристаллизующийся полиуретан на основе 1,4-бутандиола, гексаметилендиизоцианата N-метилдиэтаноламина (ПУ-1) при соотношении компонентов 1:2:1, синтезированный по методике, описанной в работе [7], и на основе триэтиленгликоля, гексаметилендиизоцианата и N-метилдиэтаноламина (ПУ-2) при том же соотношении компонентов. Исследованные соединения содержали в составе макроцепи атомы третичного азота, которые кватернизовались под действием концентрированной соляной кислоты. Сравнивали спектры пленок, полученных до и после кватернизации третичного азота.

Пленки для исследования готовили из 3%-ных растворов полимеров в ДМФ при 333 К. При исследовании спектров растворов в качестве модельного уретана был взят N-фенилэтилуретан. Синтез использованных в работе хлористоводородных солей триалкиламинов осуществляли насыщением растворов триалкиламинов в сухом эфире газообразным хлористым водородом. Осадок несколько раз перекристаллизовывали из смеси сухих серного эфира и метилового спирта. Выделенные аммонийные соли

храли в экскаторе над хлористым кальцием, так как кристаллы хлоргидратов указанных аминов очень гигроскопичны и быстро расплываются на воздухе. Для предотвращения образования в образце водородных связей с участием молекул воды перед приготовлением растворов взятые навески аммонийных солей дополнительно высушивали над CaCl_2 до постоянного веса. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре UR-20 в области $600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$, щелевая программа 4, скорость записи 160 и $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Ранее при сравнении между собой спектров сегментированных ПУС и ПЭУ в ионной и неионной формах мы, как и в работе [5], наблюдали сдвиг полосы ν_{NH} в сторону низких частот [6]. В то же время в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ при кватернизации наблюдали уменьшение интенсивности полосы с $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям

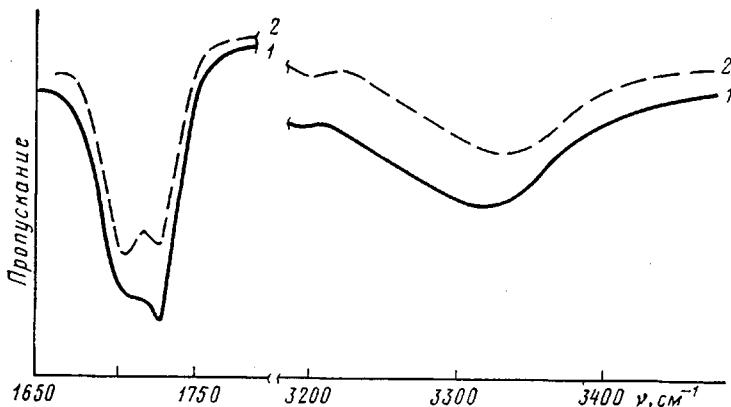


Рис. 1. Спектры пропускания сегментированного ПЭУ в ионной (1) и неионной (2) формах

групп $\text{C}=\text{O}$, которые участвуют в образовании водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$, и увеличение поглощения в высокочастотной области (рис. 1). Такое перераспределение интенсивностей однозначно свидетельствует об уменьшении концентрации самоассоциированных уретановых групп и дает основание для вывода о том, что введение ионных групп скорее ухудшает условия для самоассоциации уретановых групп, чем способствует этому процессу. Косвенным подтверждением этого может служить и факт затруднения кристаллизации сегментированного ПЭУ, синтезированного при соотношении исходных компонентов $1:4:1:2$. Так, пленки из этого ПЭУ после кватернизации не обладают двойным лучепреломлением; при этом в спектре интенсивность полосы, характеризующей валентные колебания ассоциированных групп $\text{C}=\text{O}$, резко уменьшается.

Затруднение кристаллизации наблюдали и для пленок ПУ-2 в ионной форме, что видно из рис. 2, на котором приведены спектры пленок, полученных из раствора ПУ-2 в ДМФ при 333 K и выдержаные при комнатной температуре различное время. Пленки ПУ-2 в неионной форме кристаллизуются в течение 1 сут, в то же время в спектре ПУ-2 в ионной форме такие же изменения наблюдали лишь через неделю. В отличие от сегментированных ПЭУ, где при кватернизации наблюдали уширение полосы ν_{NH} и сдвиг максимума в низкочастотную сторону, в спектре ПУ-2 на полосе валентных колебаний NH появляется плечо у $\sim 3280 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), причем при кристаллизации это плечо проявляется более отчетливо, очевидно, вследствие сужения полосы валентных колебаний группы NH в самоассоциатах.

Спектральные эффекты, которые обусловлены кватернизацией, т. е. низкочастотный сдвиг полосы ν_{NH} в сегментированных полиуретанах, появление плеча с $\nu=\sim 3280 \text{ см}^{-1}$ для линейного кристаллизующегося ПУ-2, перераспределение интенсивностей в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, можно связать с увеличением в системе концентрации групп NH , которые

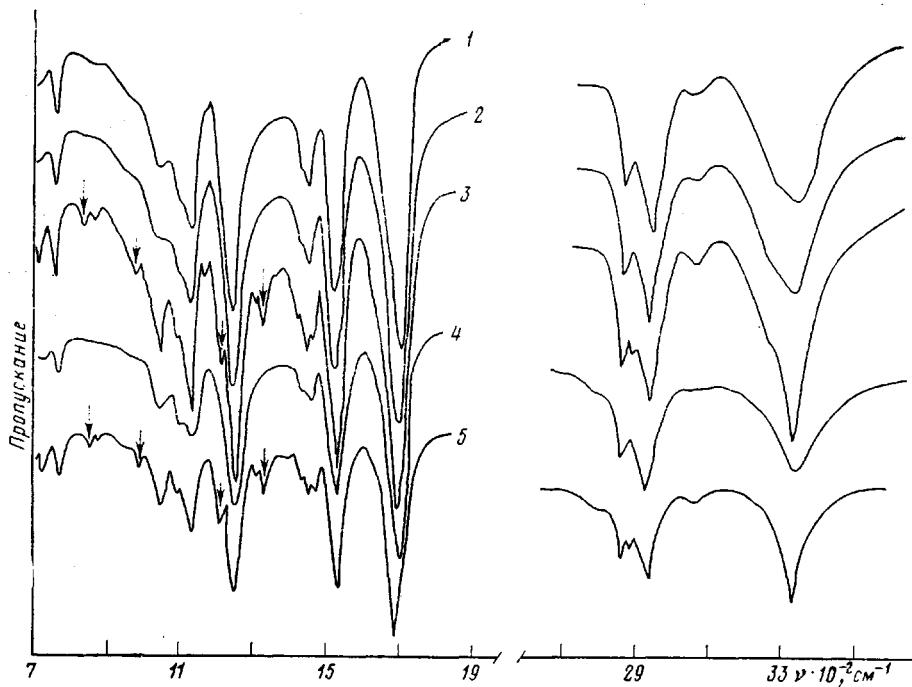
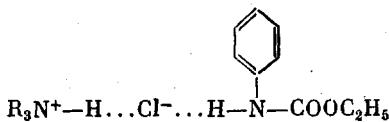


Рис. 2. ИК-спектры ПУ-2 в ионной (1–3) и неионной (4, 5) формах: 1, 4 – непосредственно после получения пленки; 2, 5 – через сутки; 3 – через неделю; стрелками отмечены кристаллические полосы [8]

вступают в водородную связь не с карбонилом уретановой группировки, а с каким-либо другим донором электронов. Для сегментированных ПЭУ таким донором может быть кислород олигоэфирной компоненты. Известно, что в этом случае низкочастотный сдвиг полосы ν_{NH} при образовании водородной связи больше, чем для самоассоциатов [9–13].

В системе с введенными ионогенными центрами возможны и другие группы, которые могут выступать в качестве доноров электронов в водородной связи с группами NH. В настоящее время имеются четкие доказательства участия галоид-анионов (Hal^-) в водородных связях типа R—A—H... Hal^- , где в роли A выступают атомы O, N, причем спектроскопические проявления образования ион-молекулярных водородных связей тождественны таковым при образовании межмолекулярных водородных связей [14–16].

С целью установления участия протона уретановой группировки в образовании водородной связи с анионом хлора и оценки величины сдвига полосы ν_{NH} при образовании такой связи нами были измерены ИК-спектры пропускания растворов N-фенилэтилуретана и солей трибутиламмоний-хлорида и тригексиламмонийхлорида в CCl_4 . Известно [14], что соли алкиламмония существуют в органических растворителях типа CCl_4 или C_6H_6 в виде ионных пар с водородной связью между катионом и анионом. Концентрация соли в растворах была 250 моль/м³. Концентрация N-фенилуретана не превышала 50 моль/м³, что почти полностью исключало образование самоассоциатов уретанов. Из рис. 3 видно, что в спектре раствора N-фенилэтилуретана без добавления соли присутствует практически только одна полоса с $\nu=3450 \text{ см}^{-1}$, характеризующая колебание свободных групп NH. При добавлении в раствор соли в спектре наблюдали сильное уменьшение интенсивности полосы 3450 см^{-1} с одновременным появлением поглощения ниже 3300 см^{-1} , которое можно отнести к ассоциатам групп NH с анионом хлора в комплексе



Такого поглощения нет в спектрах растворов исследованных солей в CCl_4 , не содержащих молекул фенилэтилуретана (рис. 3). Следует отметить, что частота полосы валентных колебаний неассоциированного уретанового карбонила при добавлении в раствор соли также сдвигается в низкочастотную область, что, вероятно, можно связать с изменением распределения электронной плотности в уретановой группировке при образовании водородных связей типа $-\text{OCONH} \dots \text{Cl}^-$.

Приведенные результаты исследования ИК-спектров растворов, содержащих третичные соли и N -фенилуретан, подтверждают предположение о связи спектральных эффектов в сегментированных полиуретанах при введении ионогенных групп с образованием группами NH водородных связей не только с кислородом простого эфира, но и с галоиданионом. Более того, можно полагать, что последний тип водородных связей оказывает определяющее влияние на перераспределение интенсивностей в области полос ν_{NH} и $\nu_{\text{C=O}}$.

Рис. 3. ИК-спектры: 1 – 50 моль/м³ N -фенилэтатилуретана в CCl_4 , 2 – 250 моль/м³ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{HCl}^- + 50$ моль/м³ N -фенилэтатилуретана в CCl_4 , 3 – 250 моль/м³ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+\text{HCl}^-$ в CCl_4 . Толщина кюветы $l=1$ мм для области ν_{NH} и 0,06 мм для $\nu_{\text{C=O}}$

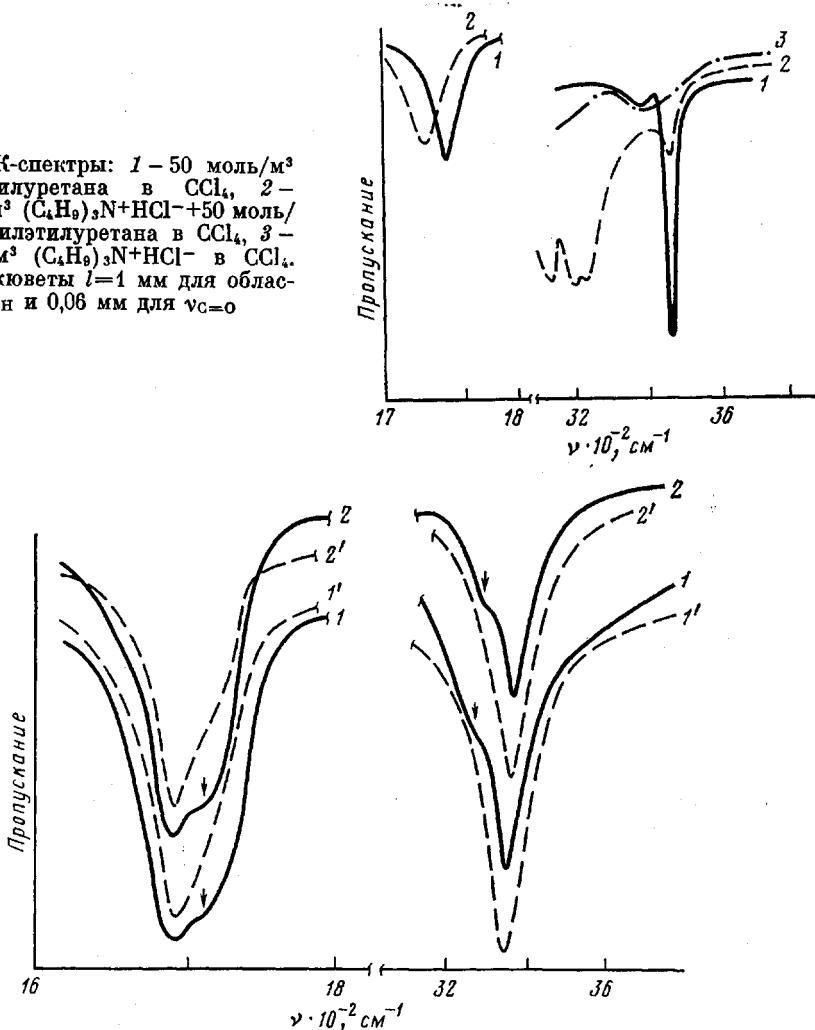


Рис. 4. Сравнение ИК-спектров в области ν_{NH} и $\nu_{\text{C=O}}$ ПУ-1 (1, 1') и ПУ-2 (2, 2')

Из рис. 4 видно, что при кватернизации как ПУ-1, в котором отсутствуют атомы кислорода простого эфира, так и ПУ-2 происходят аналогичные изменения в спектре, в частности появление плеча в области $\sim 3280 \text{ см}^{-1}$, которое в данном случае следует отнести к водородной связи типа $\text{NH} \dots \text{Cl}^-$. С образованием таких водородных связей естественно связать и расширение полосы ν_{NH} в низкочастотную сторону в спектрах сегментированных полиуретанов. Низкочастотный сдвиг максимума в последнем случае, по крайней мере частично, может быть обусловлен этим же фактором.

На рис. 4 хорошо видно также увеличение поглощения у 1710 см^{-1} в области валентного колебания $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, спектроскопические исследования свидетельствуют о том, что введение в цепь уретанодержащих полиуретанов ионогенных центров приводит к нарушению в них сетки водородных связей. Наряду с появлением в системе ионных взаимодействий между цепями появляется новый тип водородных связей с участием аниона хлора и протона уретановой группировки. Возникновение таких связей означает перегруппировку сегментов полимерной цепи, которую следует принимать во внимание при рассмотрении моделей структурной организации подобных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. Полиуретановые иономеры.— В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, вып. 21, с. 83.
- Ярошенко В. В., Яковенко А. Г., Греков А. П. Полиуретановые иономеры и водные дисперсии на их основе.— В кн.: Новые методы получения и исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
- Cooper S. L., Tobolsky A. V. Properties of Linear Elastomeric Polyurethanes.— J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 12, p. 1837.
- Lorenz O., Poppel G., Uerling V. Polyurethan — polyammonium dispersionen, Eigenschaften der Hydrochloride.— Kautschuk und Gummi Kunstst., 1971, B. 197, № 12, S. 641.
- Dietrich D., Keberle W., Witt H. Polyurethane — Ionomere, eine neue Klasse von Sequenzpolyurethanen.— Angew. Chemie, 1970, B. 20, № 82, S. 53.
- Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Батулов В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. Исследование влияния ионогенных групп на систему водородных связей в сегментированных полиуретанах.— Докл. АН УССР. Б., 1980, № 2, с. 54.
- Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976, с. 227.
- Кузьмина В. А., Пасечник Ю. В., Лаптий С. В., Керча Ю. Ю. О природе множественных переходов в полиуретане на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата.— В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 13, с. 85.
- Estes G. M., Seymour S. L., Cooper S. L. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. II. Infrared Dichroism.— Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
- Жарков В. В., Рудневский Н. К. Изучение водородной связи в полиуретанах методом ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед. Б., 1968, т. 10, № 1, с. 29.
- Боярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Апухтина Н. П. Исследование водородных связей в уретановых эластомерах методом ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
- Tanaka T., Yokoyama T., Yamagishi Y. Quantitative Study on Hydrogen Bonding Between Urethane Compound and Ethers by Infrared Spectroscopy.— J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 8, № 8, p. 2433.
- Yokoyama T. Hydrogen bonding in urethanes.— Adv. Urethane Sci. Technol., 1978, v. 6, p. 1.
- Липовский А. А., Демьянова Т. А. О характере взаимодействия солей тридециламмония с молекулами алифатических спиртов.— Радиохимия, 1966, т. 8, в. 1, с. 112. Исследование водородной связи между анионами солей алкиламмония и молекулами алифатических спиртов методами инфракрасной спектроскопии.— Ж. прикл. спектроскопии, 1968, т. 9, вып. 2, с. 239.
- Перелигин И. С., Мельниченко В. Я., Афанасьева А. М. Сравнительное исследование проявлений ион-молекулярных и межмолекулярных водородных связей на полосах поглощения валентных колебаний гидроксильных групп.— Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, вып. 3, с. 517.
- Bufalini J., Stern K. H. The effect of electrolytes on the infrared spectra of some hydrogen-bonded compounds.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 21, p. 4362.

Институт химии
высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9.VII.1980