

ЛИТЕРАТУРА

1. Селякова В. А., Кашеварова Ю. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972, с. 170.
2. Березин М. П., Лагунов В. М., Быкова Г. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 422.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26.X.1981

УДК 541.64:543.422.4

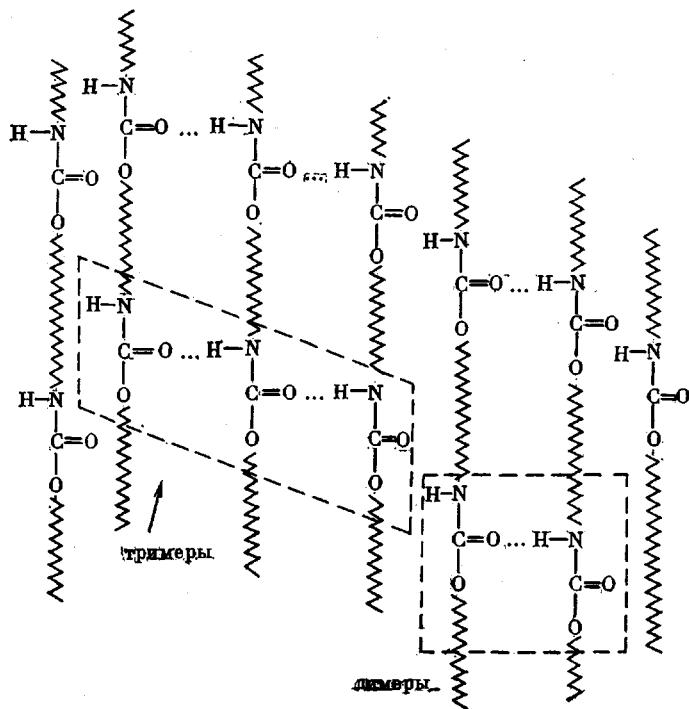
К ВОПРОСУ О МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ УРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ

Маклаков Л. И., Фурер В. Л., Фурер А. Л.

В ИК-спектрах полиуретанов часто наблюдается весьма сложная структура ряда полос, таких, например, как Амид I и II, связанная с существованием водородных связей. Однако природа мультиплетности полос часто неясна и может быть обусловлена существованием разных типов Н-связей [1], различием в структуре Н-комплексов и в конформациях макромолекул [2]. В том случае, когда в полиуретане возможна лишь Н-связь между уретановыми группами, мультиплетность может объясняться за счет ассоциатов разной длины [3]. Действительно, макромолекулы полиуретана образуют двумерную или трехмерную физическую сетку, в которой имеются димеры, тримеры и другие мультимеры, образованные водородными связями (рисунок). Можно полагать, что каждому такому ассоциату соответствует определенный набор частот, а это и приводит к мультиплетной структуре полос. На основе такой модели объясняется изменение интенсивности компонент полосы Амид I при термообработке полиуретанов в предположении, что в этом случае происходит перераспределение ассоциатов по длинам.

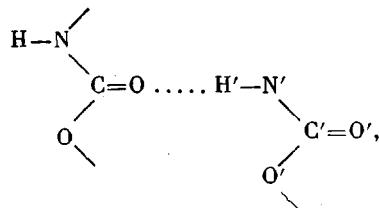
В работе [4] нами сделана попытка подтвердить эту точку зрения путем изучения колебательных спектров простейшего уретана — метил-N-метилкарбамата (ММК). Действительно, ассоциаты из молекул ММК должны хорошо моделировать аналогичные ассоциаты, образующиеся в полиуретанах. Исследование ИК-спектров этого модельного соединения в жидком состоянии в массе и в CCl₄ показало, что сдвиги и расщепления полос ММК при изменении концентрации раствора могут быть объяснены за счет существования ассоциатов различной длины. С помощью расчетов нормальных колебаний удалось описать тенденцию изменения частот с ростом длины таких ассоциатов, однако абсолютные значения смещений полос получились слишком малыми и увеличить их вариацией валентно-силового поля не удалось.

В данной работе сделана попытка найти такие типы взаимодействий связей и валентных углов ассоциированных молекул, учет которых позволил бы описать сдвиги полос при изменении степени ассоциации и объяснить мультиплетность полос в ИК-спектрах полиуретанов. Для этого использовали результаты, полученные методом теории возмущений [5], которая разработана для описания расщеплений амидных полос в ИК-спектрах полиамидов. При этом в матрицу потенциальной энергии были введены силовые постоянные, которые при обычной схеме расчета не учитываются. Прежде всего это взаимодействие карбонильных групп $K_{C=O}^{C'=O}$, которое обычно вводится при рассмотрении амидов и полиамидов.



Схематическое изображение водородных связей между макромолекулами полиуретанов

Однако учет только этого взаимодействия не приводит к изменению частот колебаний Амид II и Амид III при увеличении размеров ассоциатов. Поэтому были введены силовые постоянные, описывающие взаимодействия связей NH соседних молекул $K_{N-H}^{N'-H}$ и углов HNC в структурах типа



а также несколько изменены силовые постоянные растяжения связей $C=O$, NH и деформации угла HNC . Указанные силовые постоянные, а также константы, связанные с H -мостиком, используемые при расчете, имели следующие значения: $K_{C=O}=10,36$; $K_{NH}=6,20$, $K_{NH, CN}=1,096$, $K_{H\ldots O}=0,393$; $K_{H\ldots O, O=C}=0,03$; $K_{NH, H\ldots O}=0,01$; $K_{NH}^{H\ldots O}=K_{C=O}^{H\ldots O}=0,1$; $K_{C=O}^{C'=O'}=-0,5$; $K_{NH}^{N'N'}=-0,1$; $A_{HN, NC}^{H'N', N'C'}=0,005$. Размерность валентных силовых постоянных мдин/ \AA , деформационных — мдин $\cdot\text{\AA}$. Остальные постоянные валентно-силового поля взяты из работы [4].

Используя методику расчета частот колебаний периодических последовательностей [6] и учитывая рассмотренные три типа взаимодействий на примере ассоциатов ММК, удалось описать сдвиги полос в зависимости от числа молекул N , включенных в ассоциат. Поскольку в растворах различной концентрации ММК реализуются ассоциаты разной длины, необходимо было установить соотношение между размером ассоциатов и

концентрацией раствора. Для оценки средних размеров ассоциатов ММК в растворах разной концентрации мы воспользовались методом [7]. Из этих данных следует, что при концентрации раствора в CCl_4 , $c=0,05$ моль/л молекулы ММК находятся в изолированном состоянии, при $c=0,36$ моль/л осуществляется равновесие мономер — димер, а при $c=1,34$ моль/л происходит образование тримеров. Подобные оценки позволяют сопоставить экспериментальные частоты ИК-спектров растворов, где наблюдается преимущественное образование ассоциатов определенного типа, с данными расчетов нормальных колебаний цепей, содержащих соответствующее число звеньев. Результаты расчета и экспериментальные данные при-

Частоты колебаний ассоциатов ММК, связанных водородной связью

в массе	Значение ν , см ⁻¹			ν , см ⁻¹	N	Отнесение			
	в растворах в CCl_4 , при концентрации, моль/л								
	1,34	0,36	0,05						
эксперимент			расчет						
3440	3470	3470	3474	3459	1	Амид А			
—	—	3380	—	3396	2	»			
—	3360	—	—	3375	3	»			
3350	—	—	—	3350	10	»			
1740	—	1747	1747	1739	1	Амид I			
1730 *	1723 *	1730 *	—	1714	2	»			
1713	1710	—	—	1701	3	»			
1695	—	—	—	1685	10	»			
1568	—	—	—	1555	10	Амид II			
1551	1550	—	—	1547	3	»			
1540 *	1531 *	1540 *	—	1542	2	»			
1520 *	1515 *	1520 *	1520	1520	1	»			
1272	—	—	—	1342	10	Амид III			
—	1265	—	—	1335	3	»			
—	1240	1253	1253	1330	2	»			
—	—	1235	1235	1308	1	»			
630	630	630	—	548	10	Амид V			
				546	3	»			
				545	2	»			
	465	465	465	517	1	»			

* Изменение экспериментально наблюдавшихся частот при переходе от спектров образцов в массе к спектрам растворов обусловлено, по-видимому, различной степенью наложения соседних полос.

ведены в таблице. Как видно, расчет описывает уменьшение частот колебаний типа Амид А, Амид I, увеличение частот Амид II, III и V с ростом степени ассоциации, хотя абсолютные значения частот в последних двух случаях отличаются от экспериментальных.

Таким образом, учет взаимодействий связей и валентных углов соседних уретановых молекул позволяет описать сдвиги полос при изменении размеров ассоциатов, образованных за счет водородной связи между уретановыми группами и тем самым подтвердить выдвинутое предположение о природе мультиплетности ряда полос в ИК-спектрах полиуретанов.

ЛИТЕРАТУРА

- Боярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Анухтина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
- Храновский В. А., Кученко О. М., Гриценко Т. М., Степаненко Л. В., Недашковская И. С. Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 23, № 3, с. 474.
- Зеленев Ю. В., Летуновский М. А., Козлова Т. В., Жарков В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 306.

4. Маклаков Л. И., Фурер А. Л., Фурер В. Л., Жихарева Н. А., Алексеев В. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, № 2, с. 270.
 5. Krimm S., Abe Y. Progr. Nat. Acad. Sci., 1972, v. 69, № 10, p. 2788.
 6. Грибов Л. А., Абилова Т. С. Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, № 3, с. 374.
 7. Кузнецов Н. А., Смолянский А. Л. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 15, № 1, с. 92.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
2.XI.1981

УДК 541(64+14)

ОБ ЭФФЕКТЕ САМОФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Стрелкова Л. Д.,
Петров В. В., Колесов С. В.

Низкую светостабильность ПВХ по отношению к УФ-излучению с $\lambda=254-310$ нм связывают с наличием дефектов полимерных молекул, прежде всего связей $(-\text{C}=\text{C}-)_n$ и таких кислородсодержащих групп, как карбонильные, гидроперекисные [1].

Главным видом аномальных структур в макромолекулах ПВХ являются карбонилалильные (карбонилвиниловые) группировки строения $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$, которые обусловливают высокие скорости элиминирования HCl и спшивания макроцепей при термораспаде полимера [2]. Вероятно, карбонилалильные группировки могут быть ответственными также за низкую фотоокислительную стабильность ПВХ. В этом случае их разрушение при химическом взаимодействии с различными реагентами будет приводить к повышению светостойкости полимера.

В работе использовали пленки толщиной 0,2–0,3 мм, полученные прессованием (453 К, 8 МПа, 90 с) порошкообразного суспензионного ПВХ ($K_F=70$; $M_v^0=129\,000$; $\bar{\gamma}_0=1,03 \cdot 10^4$ моль/осново-моль ПВХ). Модификацию полимера проводили путем термической экспозиции смесей ПВХ с выбранными химическими соединениями (373 К, 7200 с; содержание химических соединений 10^{-2} моль/осново-моль ПВХ): (три-(2-этилгексил)fosфитом (т. кип. 431–432 К/133 Па; $n_D^{20}=1,4450$), пипериленом (т. кип. 316–317 К; $n_D^{20}=1,4361$), циклопентадиеном (т. кип. 314–315 К; $n_D^{20}=1,4446$), 2-этилгексил-9,10-эпоксистеаратом (эпоксидное число 3,45; кислотное число 0,48; иодное число 2,3). Непрореагировавший остаток органических соединений тщательно удаляли из полимера экстракцией диэтиловым эфиром в течение 6 ч. Облучение пленок проводили на воздухе светом лампы БУВ-30П ($\lambda=254$ нм, $I=1,5 \cdot 10^{15}$ квант/с·см²). Изменение характеристик образцов в процессе старения оценивали коэффициентом сохранения белизны K_b , рассчитываемым как отношение показателя «белизны» (по блескомеру ФБ-2) состаренного образца к соответствующему показателю исходного материала, спектрами поглощения в УФ- и видимой области (СФ-4А), изменением времени растворения Δt образцов в циклогексаноне при 323 К и количеством нерастворимой фракции $P_{\text{нф}}$.

Модификация полимерных цепей ПВХ за счет характерных реакций с органическими фосфитами, сопряженными диенами и эпоксисоединениями по уравнениям [3]

