

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА АССОЦИАЦИИ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП
В α , ω -УРЕТАНОЛИГОБУТАДИЕНЕ**

*Атовян Е. Г., Андрианова З. С., Батурина С. М.,
Меграбова И. Н., Федотова Т. Н.*

Методами ИК-спектроскопии, калориметрии и решения обратной задачи нахождения термодинамических параметров по теплотам смешения оценены энталпии и константы равновесия процессов самоассоциации уретановых групп и их ассоциации с π -электронами двойной связи в олигобутадиенуретане в отсутствие растворителя. Термодинамические параметры самоассоциации практически не отличаются от таковых, полученных для модельных уретанов в низкомолекулярных растворителях. Найдены мольные интегральные интенсивности полос поглощения свободной уретановой группы и уретановой группы в составе ассоциатов.

Интерес к исследованию ассоциации уретановых групп связан с тем, что физико-химические и физико-механические свойства полиуретанов обусловлены в основном межмолекулярным взаимодействием полярных уретановых групп. В отличие от полизифируретанов полидиенуретаны (ПДУ) с этой точки зрения изучены явно недостаточно. Так, в работе [1, 2] рассматривалась только самоассоциация уретановых групп посредством образования водородной связи и не учитывалась возможность возникновения специфических взаимодействий между группой NH и π -электронами двойной связи.

Образование комплексов NH... π -электроны было установлено методом ИК-спектроскопии при изучении ассоциации уретановых групп в α , ω -уретанолигобутадиене [3]. Было показано, что в олигобутадиенуретанах (ОБДУ) группы NH находятся в основном в трех равновесных состояниях: в составе самоассоциатов уретановых групп, в комплексах с π -электронами двойной связи и в так называемом «свободном» состоянии.

В данной работе с помощью ИК-спектроскопии, калориметрии и метода решения обратной задачи нахождения термодинамических параметров ассоциации по теплотам смешения сделана попытка оценить энталпии и константы равновесия самоассоциации уретановых групп и образования комплексов NH... π -электроны двойной связи в α , ω -уретанолигобутадиене в отсутствие растворителя.

Сущность такого подхода заключается в измерении предельной парциальной теплоты растворения исследуемого олигомера в неполярном растворителе или таком же олигомере, но без полярных групп и в установлении связи (с помощью ИК-спектроскопии и решения обратной задачи) между наблюдаемыми теплотами и исконными термодинамическими параметрами.

В данной работе, как и в работе [3], объектом исследования являлся линейный олигомер бутадиена с концевыми *m*-хлорфенилуретановыми группами ($M=3000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,18$), представляющий собой бесцветную прозрачную жидкость. Концентрацию уретановых групп в массе исходного ОБДУ, составляющую 0,68 моль/кг, можно уменьшать путем добавления в ОБДУ олигобутадиена (ОБД). Получающиеся смеси с меньшим удельным содержанием уретановых групп можно рассматривать как ОБДУ большей ММ. Справедливость такого подхода была показана ранее [4, 5].

В микрокалориметре типа Кальве по методике [5] при 50° были определены предельные парциальные теплоты растворения ОБДУ с различными концентрациями уретановых групп в ОБД. Зависимость предельной теплоты растворения $\Delta\bar{h}_\infty$ от содержания уретановых групп c в массе растворяемого олигомера (рис. 1) показывает, что растворение малых количеств ОБДУ в большом количестве ОБД представляет собой эндотермический процесс, причем с ростом c нелинейно увеличивается и $\Delta\bar{h}_\infty$.

Основываясь на полученных ранее [3] спектральных данных мы нашли аналитический вид функции $\Delta\bar{h}_\infty(c)$, включающей теплоты и константы равновесия реакций самоассоциации уретановых групп и их взаимодействия с π -электронами двойной связи, с тем, чтобы путем решения

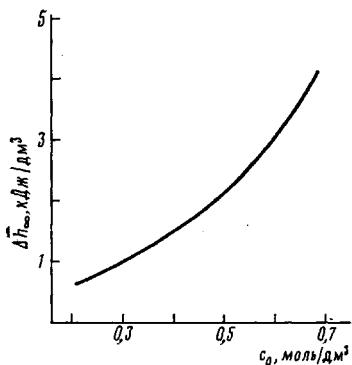


Рис. 1

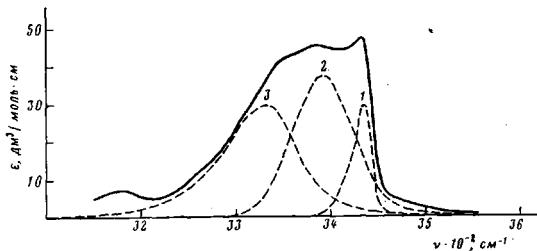


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельной парциальной теплоты смешения ОБДУ с ОБД от концентрации уретановых групп в ОБДУ

Рис. 2. ИК-спектр ОБДУ с $c=0,29$ моль/дм³ при 50° и составляющие его полосы поглощения свободных NH-групп (1), NH-групп в комплексах с π -электронами двойной связи (2) и NH-групп в самоассоциатах (3)

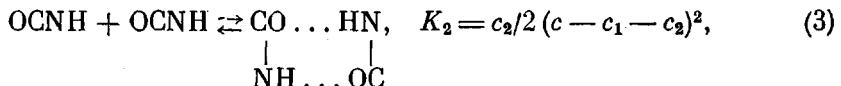
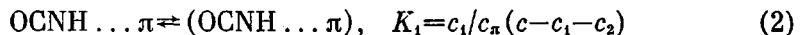
обратной задачи определить термодинамические параметры реакций ассоциации по экспериментальной зависимости $\Delta\bar{h}_\infty$ от c . При нахождении вида функции $\Delta\bar{h}_\infty(c)$ учитывали следующее.

1. Общая концентрация уретановых групп c является суммой «свободных» (c_0), взаимодействующих с π -электронами (c_1) и связанных в самоассоциаты (c_2) NH-групп

$$c = c_0 + c_1 + c_2 \quad (1)$$

Для простоты было принято, что самоассоциаты представляют собой циклические димеры, т. е. на один димер приходится две водородных связи.

2. В ОБДУ до растворения имеют место две равновесные реакции ассоциации



где c_π — концентрация двойных связей в олигомере, моль/дм³.

3. При растворении ОБДУ в ОБД до бесконечно малых концентраций все самоассоциаты уретановых групп распадаются, а освободившиеся NH-группы вступают в реакцию (2). Концентрация образовавшихся при этом ассоциатов $\text{OCNH} \dots \pi$

$$c_1^{\text{обр}} = K_1 c_\pi c_2 / (1 + K_1 c_\pi) \quad (4)$$

Таблица 1

Теплоты и константы равновесия самоассоциации уретановых групп

Вещество	Среда	$c, \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	T°	$K, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Литера-тура
Этил- <i>N</i> -фенилуретан	CCl_4	0,25–1,0	50	1–2	31÷24	[7]
			20	2,0	—	[8]
			56	0,30	22,6	[9]
			56	0,63	12,1	[9]
$-[-(\text{CH}_2)_m\text{OCONH}(\text{CH}_2)_n-\text{NHCOO}-]_n-$	Пленки	—	20	—	35,2	[10]
ОБДУ	В отсутствие растворителя	0,3–0,7	50	3,25	24,7	Данная работа

4. Предельная теплота растворения ОБДУ в ОБД является разностью теплот распада самоассоциатов уретановых групп ΔH_2 и образования ассоциатов $\text{NH} \dots \pi$ -электронов ΔH_1

$$\Delta \bar{h}_\infty = \Delta H_2 c_2 - \Delta H_1 c_1^{06p} = [\Delta H_2 - \Delta H_1 K_1 c_\pi / (1 + K_1 c_\pi)] c_2 \quad (5)$$

Решая совместно уравнения (1)–(3), находим, что

$$c_2 = c + (1 + K_1 c_\pi)^2 / 4K_2 - [(1 + K_1 c_\pi) / 4K_2] \sqrt{8K_2 c + (1 + K_1 c_\pi)^2} \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (5), получаем математическую модель зависимости $\Delta \bar{h}_\infty$ от c , в которой есть четыре неизвестных параметра: ΔH_1 , ΔH_2 , K_1 и K_2 .

Параметры найденной математической модели определялись минимизацией некоторой зависящей от искомых параметров нормы отклонения экспериментальной и теоретической кривой, рассчитанной по заданной модели, с использованием имеющегося экспериментального материала. Поиск минимума нормы отклонения проводился с помощью алгоритма минимизации, представляющего собой некоторую комбинацию метода «конфигураций» и локального спуска по градиенту с автоматическим переспределением шагов по параметрам в процессе спуска [6]. Расчет показал, что экспериментальная кривая, представленная на рис. 1, может быть описана уравнениями (5) и (6). Однако в таких условиях, когда имеется одна экспериментальная кривая и четыре неизвестных параметра в уравнении, описывающем ее, решение не является однозначным, ибо может быть найдено множество наборов параметров, обеспечивающих минимум отклонения экспериментальной и теоретической кривой.

Поэтому для нахождения искомых параметров необходимо было ввести определенные критерии, найденные независимым способом. Отбор параметров проводился с использованием следующих критериев: в соответствии с данными табл. 1 ΔH_2 может принимать значения от 13 до 34 кДж/моль, а K_2 – от 0,3 до 2,0 дм³/моль; пределы изменения ΔH_1 и K_1 составляют 4–9 кДж/моль и 0,1–0,2 дм³/моль соответственно [3]. Дополнительным критерием для выбора K_1 и K_2 служили величины c_0 , c_1 и c_2 , найденные для $c=0,29$ моль/дм³ по ИК-спектру. (Расчет c_0 , c_1 , c_2 приведен ниже.)

В табл. 2 представлены некоторые наборы параметров, при которых рассчитанное и экспериментальное значение функции $\Delta \bar{h}_\infty(c)$ отличается не более чем на 6,5%. Усредненные значения ΔH_1 и K_1 (усреднение проводилось по гораздо большему, чем в табл. 2 числу значений) равны величинам, полученным методом ИК-спектроскопии; значение ΔH_2 совпадает со средним значением, приведенным в литературе (табл. 1), а K_2 заметно выше, но не настолько, чтобы можно было говорить о каких-либо специфических особенностях ассоциации уретановых групп в ОДУ по сравнению с ассоциацией модельных уретанов в низкомолекулярных растворителях.

Величины c_0 , c_1 и c_2 определяли по ИК-спектру ОБДУ с содержанием уретановых групп $c=0,29$ моль/дм³ олигомера. Это минимальная исход-

Таблица 2

Наборы термодинамических параметров ассоциации уретановых групп в ОБДУ

ΔH_2	ΔH_1	K_1	K_2	Ошибка *, %
кДж/моль		дм ³ /моль		
19,4	5,2	0,127	5,04	4,96
21,8	5,1	0,112	3,34	5,33
23,4	4,9	0,125	3,25	6,15
29,2	4,8	0,150	3,04	6,52
29,5	4,7	0,098	1,65	6,64
Среднее 24,7	4,9	0,126	3,25	5,65

* Отклонение экспериментальной кривой от теоретической, рассчитанной по уравнениям (5) и (6) с соответствующим набором параметров.

Таблица 3

Мольные интегральные интенсивности поглощения и концентрации различных состояний NH-групп при $c = 0,29$ моль/дм³ и 50°

Состояние NH-групп	A_i , дм ³ /моль·см ²	c_i , моль/дм ³
«Свободная» NH-группа	$7,3 \pm 0,4$	$0,08 \pm 0,01$
NH...π	$12,0 \pm 1,0$	$0,17 \pm 0,01$
NH...O=C	$70,0 \pm 7,0$	$0,033 \pm 0,002$

Примечание. После знака ± приведено среднеквадратичное отклонение при 5—7 измерениях.

ная концентрация, для которой могут быть получены калориметрические данные, и максимально возможная концентрация для определения c_0 , c_1 и c_2 по ИК-спектру путем деления перекрывающихся полос. На рис. 2 представлен ИК-спектр ОБДУ в области поглощения NH-групп, на котором штриховой линией показаны разделенные полосы поглощения групп NH в составе самоассоциатов (полоса 3), в комплексе с π-электронами двойной связи (полоса 2) и в свободном состоянии (полоса 1). Форму полосы 2 и правую ветвь полосы 3 описывали функцией Лорентца. После вычитания этих полос из общего спектра получили асимметричную полосу 1, которая может быть представлена как наложение двух полос, совпадающих по форме с полосой группы NH в разбавленном растворе CCl₄. Возможно, что дублетное строение полосы 1 связано с различным состоянием «свободных» NH-групп в ОБДУ. Несмотря на это, мы приняли, что мольная интегральная интенсивность A_0 полосы свободной NH-группы в ОБДУ совпадает с таковой в CCl₄. По площади этой полосы S_0 , найденной взвешиванием, определили c_0 . Величину c_1 нашли по площади S_1 полосы 2 и по найденному ранее значению A_1 [3] для 50°. Далее нетрудно найти c_2 по уравнению (1) и A_2 , исходя из того, что $S_2 = A_2 \cdot c_2 / c$. Исходные и полученные величины концентраций и мольных интегральных интенсивностей полос поглощения NH-групп приведены в табл. 3. Видно, что при данной концентрации уретановых групп в олигомере доля самоассоциированных групп составляет 11%. Однако благодаря большой мольной интегральной интенсивности поглощения NH-групп в самоассоциатах, которая в 10 раз превышает интегральную интенсивность «свободной» NH-группы, мы можем наблюдать в спектре довольно интенсивную полосу поглощения.

Найденные значения концентраций, в принципе, позволяют рассчитать искомые константы равновесия наблюдаемых процессов ассоциации при 50° для данного количества уретановых групп в ОБДУ.

Решение обратной задачи нахождения термодинамических параметров ассоциации по результатам калориметрического анализа позволило отказаться от температурных ИК-спектроскопических исследований и изучить область концентраций уретановых групп, где применение метода ИК-спектроскопии затруднительно.

Таким образом, на основании проведенного исследования оценены термодинамические параметры ассоциации уретановых групп в олигобутадиенуретане без растворителя, а также найдены некоторые спектральные характеристики группы NH уретана, входящей в состав комплексов различного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Павлов Н. Г., Петров Г. Н., Сапожников Н. И. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2241.
2. Будтов В. П., Романовский Г. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 700.
3. Атоевян Е. Г., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1090.
4. Атоевян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 131.
5. Атоевян Е. Г., Батурина С. М., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 137.
6. Андрианова З. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.
7. Yokayama T., Advances in Urethane Sci. and Technol., 1978, v. 6, p. 1.
8. Боярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Анухтина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
9. Жарков В. В., Рудневский Н. К. В кн.: Тр. по химии и хим. технол. Волго-Вятское книжное изд-во, 1965, вып. 3, с. 175.
10. Trifan D. S., Terenzi J. T., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 117, p. 443.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1983

THERMODYNAMICS OF ASSOCIATION OF URETHANE GROUPS IN α,ω -URETHANOLIGOBUTADIENE

*Atoevyan Ye. G., Andrianova Z. S., Baturin S. M.,
Megrabova I. N., Fedotova T. N.*

Summary

Enthalpies and equilibrium constants of processes of self-association of urethane groups and their association with π -electrons of the double bond in oligobutadieneurethane without solvent have been estimated by IR-spectroscopy, calorimetry methods and by the solution of the reverse problem of determination of thermodynamic parameters from the heats of mixing. The thermodynamic parameters of self-association are practically identical with those obtained for model urethanes in low-molecular solvents. The molar integral intensities of absorption bands of «free» and binded urethane groups in associates have been found.