

УДК 541.64:539.26:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ  
В ОЛИГОДИЕНАХ С КОНЦЕВЫМИ ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ  
МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ  
И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Коренная А. Б., Новикова Г. Е., Гордеева С. Б.,  
Петров Г. Н., Синайский А. Г., Белянинова Н. М.*

В ряду олигодиенов, различающихся содержанием и строением полярной части, изучено изменение размеров и плотности неоднородностей, обнаруживаемых методом малоуглового рентгеновского рассеяния, а также распределение водородных связей.

В настоящее время широко применяют олигодиены с концевыми полярными фрагментами, в частности содержащие уретановые группы [1].

С помощью метода «спектров мутности», базирующегося на теории Мюллера рассеяния света на частицах шарообразной формы произвольного размера [2], получена информация о наличии в указанных олигодиенуретанах неоднородностей, сравнимых по размеру с длиной волнами видимого света [3]. Показано, что размер неоднородностей влияет на свойства соответствующих композиций.

В настоящей работе исследовано микрофазовое разделение олигодиенов с концевыми полярными группами методом малоуглового рентгеновского рассеяния, позволяющего изучать неоднородности значительно меньшего размера (десятки и сотни Å) и методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр «Specord 75-IR» с компенсационным самописцем K-201 I).

Исследовали олигодиенуретаны, полученные на основе гидроксилсодержащего блок-сополимера бутадиена и изопрена I ( $M=4150$ ) со следующим строением концевых фрагментов:  $-\text{OCOHC}_7\text{H}_6\text{NCO}$  (II),  $-\text{OCOHC}_7\text{H}_6\text{NHCOOCH}_3$  (III),  $-\text{OCOHNHC}_7\text{H}_6\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2$  (IV), а также олигомеры типа II и IV, полученные на осно-

нове диола I с  $M=1360$  (II' и IV'), и продукт V, представляющий собой эквимольную композицию соединения IV и 2,4-толуилидендицидилкарбамата  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2)_2$ . Синтез и характеристика исследованных продуктов описаны ранее

[1, 4, 5]. В ряду соединений I–V возрастают объемная доля полярной части и мольная доля Q группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NHCOO}-$ ), способных образовывать водородные связи, в существенной мере определяющие взаимодействия между полярными фрагментами.

На рис. 1 приведены кривые зависимости распределения логарифма интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от значения квадрата угла рассеяния.

Обработку кривых распределения интенсивности проводили по методу Гинье [6]:  $I_\theta = I_0 \exp(-kR^2\theta^2)$ , где  $I_\theta$  – интенсивность рассеяния под углом  $\theta$ ;  $I_0$  – интенсивность рассеяния при  $\theta=0$ ;  $k=16\pi^2/3\lambda^2$  ( $\lambda=1,54$  Å – длина волны рентгеновского излучения);  $R$  – радиус рассеивающей частицы.

Результаты рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований представлены в таблице.

Среднеквадратичное значение разницы электронных плотностей  $(\Delta\rho)^2$  между матрицей и рассеивающими частицами определяется для случая приближения бесконечно высокой щели по [6] с помощью формулы

$$I(0) = VV_0(\rho_1 - \rho_2)^2 I_0 S,$$

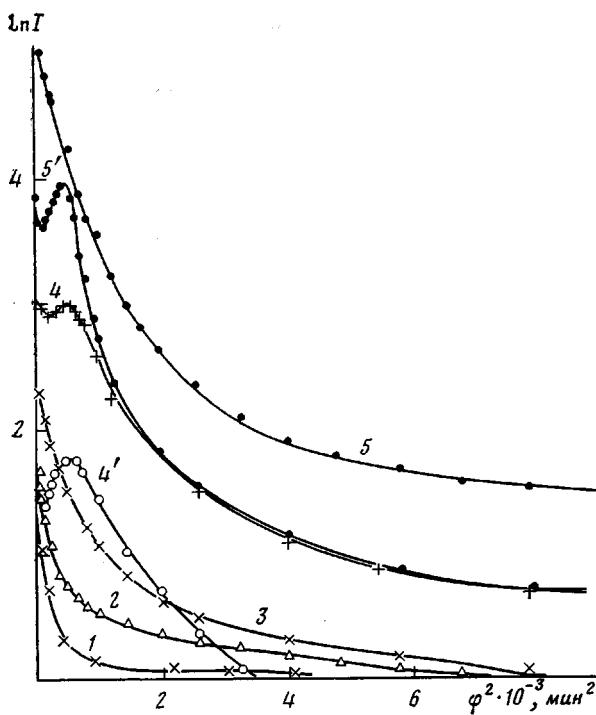


Рис. 1. Угловая зависимость логарифма интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исследованных продуктов. Обозначения у кривых соответствуют номеру продуктов в таблице

где  $I(0)$  – значение интенсивности рассеяния при  $\theta=0$ ;  $V$  – облучаемый объем;  $V_1$  – объем фазы;  $V_0$  – объем частицы;  $I_0$  – интенсивность рассеяния одним электроном;  $S$  – ширина щели.

Как следует из полученных данных, во всех исследованных соединениях наблюдается неравномерность распределения электронной плотности в пределах олигомерной матрицы, причем существенные изменения параметров рассеивающих частиц свидетельствуют об их различной природе. По мере усложнения полярного концевого фрагмента соединений закономерно уменьшается средний радиус рассеивающих частиц и увеличивается значение  $(\Delta\bar{r})^2$ . Можно предположить, что в случае наименее полярного из исследованных олигомеров I рассеяние происходит преимущественно на блоках полидиенов. Поэтому рассеивающие частицы в олигомере I имеют самый большой радиус (270 Å) и мало отличаются по плотности от окружающей фазы.

Сравнительно небольшой размер и значительную электронную плотность неоднородностей в продуктах II–V можно объяснить тем, что по мере увеличения полярности концевых групп они вносят все большую долю в рассеяние. Известно, что полярные группы в неполярной матрице объединены в ассоциаты. Вследствие небольших размеров и значительной электронной плотности этих ассоциатов средний радиус неоднородностей уменьшается, а  $(\Delta\bar{r})^2$  увеличивается.

В образцах IV и V (аморфном) распределение рассеивающих частиц имеет регулярный характер, о чем свидетельствует наличие четкого максимума на индикатриссе рассеяния. При этом расстояния между соседними частицами в обоих образцах составляют одну и ту же величину (40 Å). В образце V, содержащем кристаллическую фазу [7], регулярность распределения рассеивающих частиц отсутствует. Это связано с тем, что в кристаллическом образце имеет место неоднородность другого рода и размера, не определяемая методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Так, под микроскопом в скрещенных поляроидах в частично-кристаллическом образце V наблюдаются сферолиты размером несколько микрон, занимающие все поле зрения микроскопа.

Полученные данные, указывая на уменьшение размеров рассеивающих частиц и увеличение их плотности в образцах по мере возрастания размера полярного фрагмента, подтверждают, что микрогетерогенность в исследованных олигодиенуретанах обусловлена сегрегацией полярных и неполярных микрообластей. При этом метод малоуглового рентгеновского рассеяния весьма информативен при исследовании гетерогенности полимерных систем с концевыми полярными группами, давая сведения о природе, размере и распределении неоднородностей.

Для исследования строения неоднородностей применен метод ИК-спектроскопии, с помощью которого получены данные о водородных связях между полярными группами.

В ИК-спектрах микрослоя образца I (рис. 2) помимо полосы  $3350\text{ см}^{-1}$  самоассоциированных гидроксильных групп наблюдается полоса  $3585\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к OH-группам, связанным с π-электронами двойных связей [8]. Можно показать, что концентрация OH-групп, связанных с диеновыми фрагментами цепи, составляет около одной трети. Следовательно, гидроксильные группы в значительной степени распределяются среди неполярной части олигомера, что наряду со сравнительно малыми размерами этих групп объясняет преимущественное рассеяние рентгеновского излучения полидиеновыми блоками.

В спектрах продуктов II–V в области полосы амид I наблюдаются максимум  $1735\text{ см}^{-1}$ , относящийся к поглощению карбонильных групп, свободных от ассоциации, и плечо  $1708\text{ см}^{-1}$ , характеризующее группы  $\text{C=O..HN}$  [9].

В области валентных колебаний  $\text{NH}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ , полоса амид A) обнаруживается широкая полоса  $3350–3300\text{ см}^{-1}$  групп  $\text{NH}$ , ассоциированных за счет водородных связей,  $\nu_{\text{NH}}^a$ . Как известно, здесь проявляются

#### Результаты рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований

Продукт	$Q$ , м/кг	Физическое состояние	$\bar{R}$ , Å	$\bar{D}$ , Å	$(\Delta\bar{r})^2 \cdot 10^2$	ИК-спектроскопия	
			рентгенография			$c - c_{\text{вяз}}$	$c$
I	0,48	Аморфный	$270 \pm 30$	Рефлекс отсутствует	0,02	30	—
II	0,44		$190 \pm 10$	То же	0,05	21	36
II'	1,18			»	—	12	63
III	0,88		$175 \pm 10$	Рефлекс отсутствует	0,06	22	48
IV	0,87		$18 \pm 2$			15	48
IV	0,87	Аморфный (после прогрева- ния при $80^\circ$ в тече- ние 40 мин)	$18 \pm 2$	$40 \pm 4$	1,4	—	—
IV'	2,29	Аморфный				—	62
V	1,23	Кристаллический	$20 \pm 2$	Рефлекс отсутствует	2,7	—	—
V'	1,23	Аморфный (после прогрева- ния при $80^\circ$ в тече- ние 40 мин)	$26 \pm 2$	$40 \pm 4$	1,7	10	55

Приложение.  $R$  — средний радиус рассеивающей частицы, рассчитываемый из наклона линейного участка индигатриссы рассеяния;  $D$  — среднее расстояние между рассеивающими частицами, определяемое по угловому положению максимума на кривой распределения интенсивности рассеяния в соответствии с законом Вульфа — Брэгга.

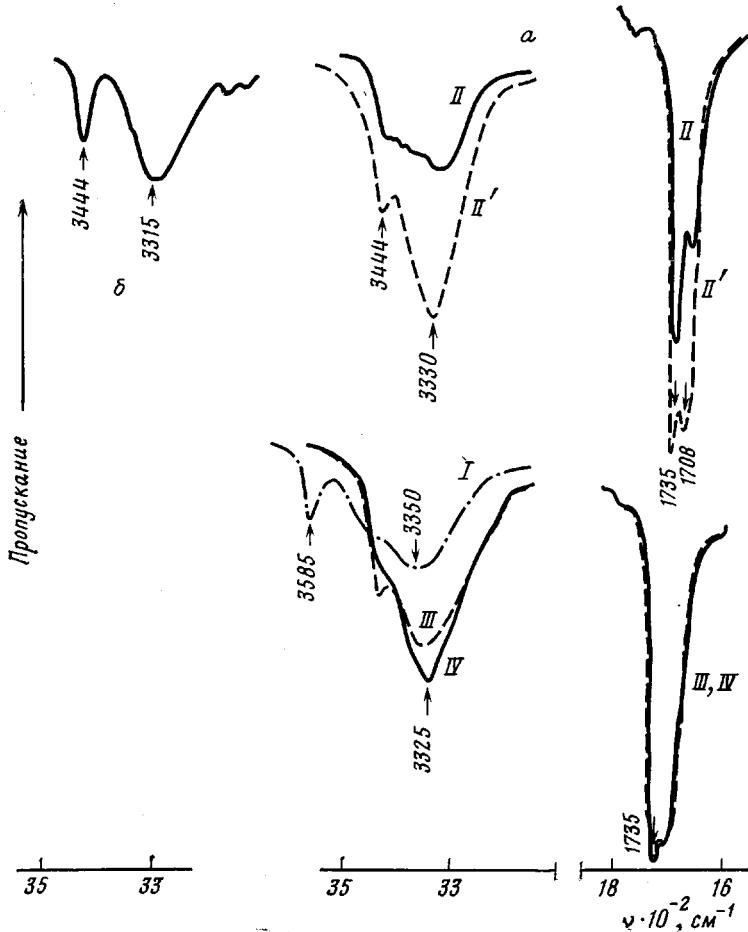


Рис. 2. ИК-спектры продуктов I–V (а); раствора фенилглицидилкарбамата (дифенилкарбамата) и окси пропилена в  $\text{CCl}_4$  при соотношении концентраций 0,005 : 0,77 моль/л (б)

колебания связей  $\text{NH} \dots \text{O}=\text{CONH}$  и  $\text{NH} \dots \text{N}$  кислород простого эфира [9]. В этой же области наблюдается поглощение в случаях, когда следует ожидать возникновения связей  $\text{NH} \dots \text{N}$  кислород эпоксигруппы в спектрах (рис. 2, б) растворов фенилкарбаматов и окси пропилена (концентрация исследованных растворов исключала образование самоассоциатов уретановых групп).

Кроме того, в области  $\nu_{\text{NH}}$  просматривается плечо 3444 см<sup>-1</sup> (колебание группы  $\text{NH}$ , свободных от ассоциации) и поглощение 3440–3350 см<sup>-1</sup>, проявляющееся слабо выраженным перегибом и асимметрией высокочастотного крыла  $\nu_{\text{NH}}^a$ . Это поглощение характеризует группы, ассоциированные за счет сравнительно слабых связей. Можно предположить, что в исследуемых продуктах это связи  $\text{NH} \dots \pi$ -электронное облако двойных связей или ароматического кольца и  $\text{NH} \dots \text{NCO}$ .

Присутствие в спектрах разбавленных растворов продуктов II–V только одной полосы 3444 см<sup>-1</sup> ( $\text{CCl}_4$ ), отвечающей свободным группам

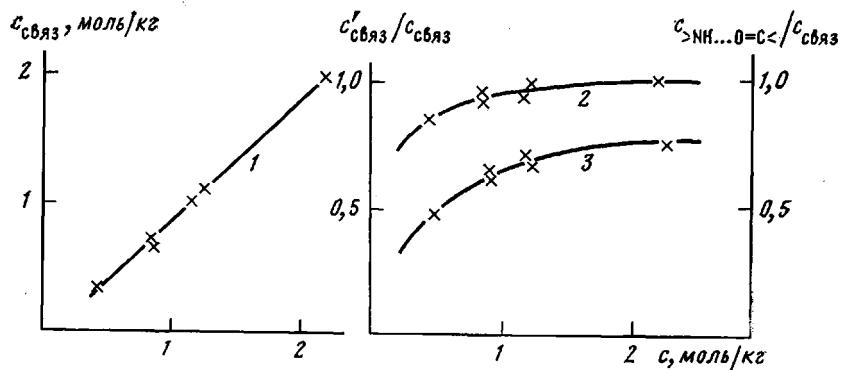


Рис. 3. Зависимости  $c_{\text{связ}}$  (1),  $c_{\text{связ}}'/c_{\text{связ}}$  (2) и  $c_{>\text{NH...O=C<}}/c_{\text{связ}}$  (3) от концентрации уретановых звеньев  $c$

$\text{NH}$ , свидетельствует о межмолекулярном характере водородных связей в этих продуктах.

С целью выяснения структуры водородных связей уретановых групп было проведено деление на составляющие полосы поглощения в области амид А и амид I. При делении предполагали, что положение и контуры полос, отвечающих неассоциированным группам, такие же, как в растворах олигомеров в четыреххлористом углероде. Для выяснения доли водородных групп использовали соотношение

$$\frac{c_{\text{связ}}}{c} = \frac{1}{1 + K(A_{\text{своб}}/A_{\text{связ}})}, \quad (1)$$

где  $c$  — общая концентрация уретана,  $c_{\text{связ}}$  — концентрация связанных групп;  $A_{\text{своб}}$  и  $A_{\text{связ}}$  — интегральная интенсивность соответственно свободных и связанных групп;  $K$  — соотношение коэффициентов поглощения связанных и свободных групп. Для групп  $\text{NH}$  уретанов на основе 2,4-толуилендиизоцианата величина  $K$  составляет 3,46 [10], для групп 1 [11].

Количество уретановых групп, связанных межмолекулярными Н-связями, составляет  $>75\%$ . Оно возрастает в ряду продуктов II—V, что коррелирует с эффектами, наблюдаемыми с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Зависимость  $c_{\text{связ}}$  от  $c$  (рис. 3, кривая 1) носит линейный характер. Относительное количество свободных групп  $\frac{c - c_{\text{связ}}}{c}$  уменьшается с ростом содержания  $c$ -уретановых групп от 22 до 10% (таблица). Эта величина, связанная с долей концевых фрагментов, расположенных среди неполярной части олигомера, зависит также от строения концевого фрагмента: при одном и том же содержании уретана она возрастает в случае замены эпоксигруппы на метильную. Последнее свидетельствует в пользу образования в продукте IV водородных связей  $\text{NH...O=C}$  кислород эпоксигруппы.

Среди водородных связей групп  $\text{NH}$  выделяли долю сравнительно прочных ( $c_{\text{связ}}'/c_{\text{связ}}$ ), когда акцептором является атом кислорода, и долю слабых ( $c_{\text{связ}}''/c_{\text{связ}}$ ) связей. Интегральную интенсивность первых  $A_{\text{связ}}'$  определяли удвоением высокочастотной половины полосы  $\nu_{\text{NH}}$ , интенсивность вторых  $A_{\text{связ}}''$  вычисляли по разнице  $A_{\text{связ}} - A_{\text{связ}}'$ . Величину

$c_{\text{связ}}$  рассчитывали с помощью формулы, аналогичной формуле (1), подставляя вместо величину  $c_{\text{связ}}$ , вместо  $A_{\text{своб}}$  и  $A_{\text{своб}} - A_{\text{связ}}$ , и  $A_{\text{связ}}$  соответственно и предполагая, что коэффициенты поглощения всех связанных групп  $\text{NH}$  равны ( $K=K'=1$ ).

Получено (рис. 3, кривая 2), что доля слабо связанных групп  $\text{NH}$  невелика (0,16–0,02) и значительно уменьшается в исследованном ряду продуктов. Относительное число уретановых фрагментов, связанных с помощью сравнительно прочных водородных связей, растет с увеличением содержания уретана в продуктах. Это происходит вследствие роста содержания связей  $\text{C}=\text{O}\dots\text{HN}$  (рис. 3, кривая 3), аналогичного наблюдавшему в сегментированных полиуретанах с увеличением содержания в них жестких сегментов [11]. Количество связей  $\text{NH}\dots$  аллоксил и  $\text{NH}\dots$  кислород эпоксигруппы определяется по разнице между  $c_{\text{связ}}/c_{\text{связ}}$  и долей связей  $\frac{\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}}{c_{\text{связ}}}$ . Оно составляет

значительную часть от  $c_{\text{связ}}$ , не превышающую, однако, 20–40%.

Таким образом, изменение размеров и плотности неоднородностей, рассеивающих малоугловое рентгеновское излучение в исследованном ряду продуктов, сопровождается увеличением абсолютного и относительного количества уретановых групп, ассоциированных за счет межмолекулярных Н-связей, а также упрочнением этих связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Петров Г. И., Белов И. Б., Калаус А. Е. В кн.: Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 411.
- Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977.
- Воробьев В. В., Мисюк К. Г., Фальковский М. Г., Флашина М. А. В кн.: Физико-химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1981, с. 71.
- Валуев В. И., Гордеева С. Б., Романовский Г. К., Саракуз О. Н. Каучук и резина, 1981, № 8, с. 8.
- Гордеева С. Б., Романовский Г. К., Саракуз О. Н., Валуев В. И. Каучук и резина, 1982, № 4, с. 5.
- Guitie A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays. N. Y.: John Wiley, 1955.
- Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 12, с. 1799.
- Аговян Е. Г., Батурина С. М., Ладыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 131.
- Бозярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Анухтина Н. П. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
- Macknight W. J., Yang M. J. Polymer Sci. C, 1973, v. 42, p. 817.
- Sung C. S. P., Schneider N. S. Macromolecules, 1975, v. 8, № 1, p. 67.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
11.XII.1983

#### STUDY OF THE NATURE OF MICROHETEROGENEITY IN OLIGODIENES HAVING END POLAR GROUPS BY SMALL-ANGLE X-RAY DIFFRACTION AND IR-SPECTROSCOPY METHODS

*Korennyaya A. B., Novikova G. Ye., Gordeeva S. B., Petrov G. N.,  
Sinaiskii A. G., Belyantinova N. M.*

#### Summary

In the range of oligodienes having polar fragments of various content and structure the change of dimensions and density of microheterogeneities detected by small-angle X-ray scattering and distribution of hydrogen bonds as well have been studied.