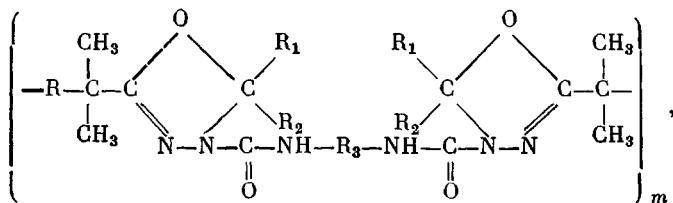


**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ
НА ОСНОВЕ ОЛИГОИЗОПРЕНДИГИДРАЗОНОВ**

Федоренко О. М., Кочетов Д. П., Баранцова А. В.,
Храновский В. А., Грищенко В. К.

Как известно, высокие физико-химические характеристики ПУ и родственных соединений обусловлены значительным уровнем межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь образованием прочных водородных связей [1]. В олигомерах и полимерах, содержащих амидные, уретановые, мочевинные или семикарбазидные группы, при комнатной температуре обычно соблюдается принцип максимального насыщения водородных связей, т. е. почти все группы NH участвуют в образовании водородных связей [2]. Способность к образованию водородных связей определяется не только наличием протонодонорных и протоноакцепторных групп, но и их стерическим окружением, которое может препятствовать образованию водородных связей. Так, при исследовании модельных кристаллизующихся уретанов со стерическими препятствиями авторы работы [3] отметили отсутствие водородных связей в кристаллическом состоянии и образование их в аморфном. То же самое частично наблюдалось и для кристаллизующихся полимеров [4].

На основе олигоизопрендигидразонов и дизоцианатов нами получены полимеры, содержащие в цепи оксадиазолинилкарбаматные группы [5]



где $R = -(C_6H_5)_{43}$; $R_1, R_2 = -CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9$; $R_3 = -(CH_2)_6-$, ,

имеющие, как видно из формулы, как донор, так и акцептор протона.

ИК-спектры полученных полимеров свидетельствуют о полном или частичном отсутствии в них водородных связей. Не совсем обычный факт отсутствия водородных связей в полимерах потребовал более детального исследования межмолекулярных взаимодействий в этих соединениях, поскольку, по литературным данным, такое явление для аморфных систем не наблюдалось. Настоящее исследование проводили с целью выяснения влияния строения радикалов на степень реализации водородных связей в указанных системах.

В качестве объектов исследования использовали полученные в массе полимеры на основе олигоизопрендигидразона метилэтилкетона и гексаметилендиизоцианата (ПМ-1) или 2,4-толуилендиизоцианата (ПМ-2) и олигомеры на основе того же дигидразона и бутилизоцианата (ОМ-1) или фенилизоцианата (ОМ-2), а также полученные в растворе полимеры из толуилендиизоцианата и олигоизопрендигидразонов ацетона (ПР-1), метилэтокетона (ПР-2) и дизобутилкетона (ПР-3). Как в массе, так и в растворе полимеры получали при эквивалентном соотношении компонентов; в первом случае отверждение системы осуществлялось на пластинке КВг, реакция заканчивалась при комнатной температуре в течение 1 сут [5]. Синтез полимера в растворе CCl_4 (2–5%) проводили также при комнатной температуре. Относительное изменение вязкости растворов полимеров определяли по времени истечения в герметически запаянном капиллярном вискозиметре. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полученные полимеры аморфны со слабо выраженной доменной структурой.

На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектра свежеполученной пленки ПМ-2. В спектре наблюдается одна полоса при 3410 см^{-1} , соотв-

ветствующая по положению и форме свободным от водородных связей группам NH; заметного поглощения в области 3200–3360 cm^{-1} , где обычно проявляются NH, возмущенные водородными связями, не обнаружено. В области карбонильного поглощения наблюдается полоса 1700 cm^{-1} , которая относится также к $\nu_{\text{C=O}}$ свободной. На это указывает отсутствие смещения обсуждаемых частот в спектре раствора полимера в CCl_4 . Отсутствие водородных связей можно объяснить тем, что имеет

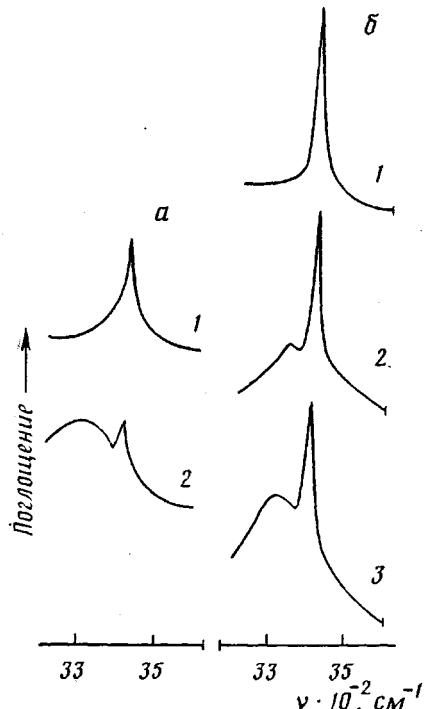


Рис. 1

Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров ПМ-2 (a) и ОМ-2 (б). a: 1 – исходная пленка, 2 – пленка, выдержанная в течение 0,5 года; б: 1 – 1%-ный раствор олигомера в CCl_4 , 2, 3 – тот же раствор с добавкой ацетона (2) и диоксана (3)

Рис. 2. Изменение $A_{\text{связ}}/A_{\text{своб}}$ (1) и вязкости 0,5%-ного раствора ПМ-2 (2) в зависимости от времени

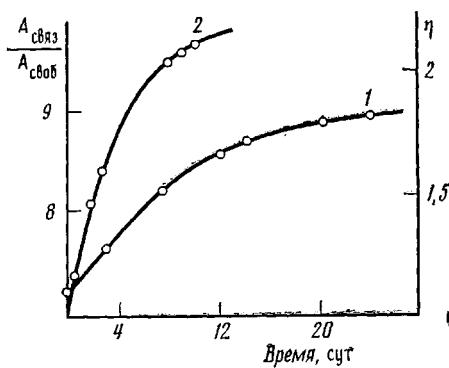


Рис. 2

место полная экранировка групп заместителями R₁ и R₂. Дополнительные пространственные помехи создают фрагменты толуилендиизоцианата (ТДИ). Известно, что ароматические заместители, увеличивая донорные свойства NH по сравнению с алифатическими [6], в то же время относятся к системам, создающим стерические препятствия.

С помощью теоретического фрагментального конформационного анализа было показано [7], что плоские уретановые и родственные им группы не могут располагаться копланарно с бензольным кольцом. Углы поворота плоскостей уретановых групп по отношению к плоскости фенильного ядра различны для положений 2 и 4, что существенно влияет как на специфику сетки водородных связей, так и на положение частот, участвующих в водородных связях групп.

Можно полагать, что совокупность указанных выше стерических препятствий является причиной отсутствия водородных связей в ПМ-2. Уменьшение стерических затруднений путем замены ароматического изоцианата на алифатический приводит к частичному образованию водородных связей в свежеполученных ПМ-1 и ОМ-1, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах этих пленок полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}} = 3310 \text{ см}^{-1}$ наряду с $\nu_{\text{NH}}^{\text{своб}} = 3440 \text{ см}^{-1}$.

В большей степени экранируется карбонильная группа, нежели NH. На это указывает тот факт, что при введении в раствор ПМ-2, ОМ-2 небольших количеств доноров протона, например дибутиламина, не наблюдается образования водородных связей с карбонильной группой. В случае

введения в раствор акцепторов протона (диоксан, ацетон) происходит образование водородных связей с группами NH. В ИК-спектре появляется полоса ассоциированных $\nu(\text{NH})$, причем более эффективно водородные связи образуются в случае диоксана (рис. 1). Ассоциация групп NH с ацетоном более затруднена, в ИК-спектре проявляется $\nu_{\text{NH}}^{\text{своб}}$ небольшой интенсивности, и дальнейшее прибавление ацетона в раствор не приводит к ее росту. Судя по величине $\Delta\nu = \nu_{\text{NH}}^{\text{своб}} - \nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$, более прочные водородные связи образуются между NH и кислородом диоксана ($\Delta\nu=90 \text{ см}^{-1}$), чем ацетона ($\Delta\nu=65 \text{ см}^{-1}$), что согласуется с данными работы [6]. Этот эксперимент подтверждает отнесение полосы 3410 см^{-1} к $\nu_{\text{NH}}^{\text{своб}}$, а не к обертону или составной частоте.

Со временем (~0,5 года) в пленках и растворах ПМ-2 и ОМ-2 происходят конформационные изменения, пространственные затруднения частично преодолеваются и становится возможным образование водородных связей (рис. 1). Ни разбавление, ни температурная обработка не приводят к полной диссоциации водородных связей, а лишь к некоторому снижению интенсивности полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$. Со временем она снова возрастает. На рис. 2 показано увеличение отношения интегральных оптических плотностей полос $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$ и $\nu_{\text{NH}}^{\text{своб}}$ для прокипяченного 0,5%-ного раствора ПМ-2 в CCl_4 в зависимости от времени. Вязкость растворов также возрастает (кривая 2), что свидетельствует об образовании в растворе ассоциатов макромолекул за счет межмолекулярных водородных связей, причем эти ассоциаты не разрушаются под действием сдвиговых напряжений и как целое оказывают сопротивление течению.

Чтобы определить, как зависит образование водородных связей от строения радикалов R_1 и R_2 , были дополнительно привлечены к исследованию полимеры ПР-1, ПР-2, ПР-3, полученные на основе различных олигоизопрендиgidразонов и ТДИ. Их спектры представлены на рис. 3. Изменение метода синтеза вызывает частичную реализацию водородных связей, в ПР-2 по сравнению с ПМ-2, в ИК-спектре появляется полоса $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$. Из результатов спектральных исследований ПР-1, ПР-2, ПР-3 следует, что усложнение радикалов R_1 и R_2 существенно влияет на реализацию водородных связей в них. На рис. 3 приведены спектры исходных пленок и после длительного хранения в течение 0,5 года. В спектрах исходных ПР-1 и ПР-2 присутствуют полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}=3315$ и 3310 см^{-1} соответственно; наиболее интенсивны они в ПР-1, т. е. две метильные группы в ПР-1 создают меньшие стерические затруднения, чем метильная и этильная в ПР-2, две изобутильные группы в ПР-3 полностью экранируют группы NH, и водородные связи не образуются. Спустя полгода характер ИК-спектров этих полимеров заметно изменился (рис. 3). Изменения указывают на образование со временем водородных связей во всех исследованных образцах.

Интересно отметить, что рост интенсивности полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$ сопровождается низкочастотным ее смещением: так, в ПР-1 полоса 3315 см^{-1} в ИК-спектре исходной пленки сместилась после длительной выдержки до 3305 см^{-1} , в спектре ПР-2 — от 3310 до 3295 см^{-1} , при выдержке ПР-3 первоначально появляется полоса 3330 см^{-1} небольшой интенсивности, которая затем смещается до 3290 см^{-1} . В области карбонильного поглощения со временем происходит уменьшение интенсивности $\nu_{\text{C=O}}^{\text{своб}} = 1700 \text{ см}^{-1}$ и рост $\nu_{\text{C=O}}^{\text{связ}} = 1680 \text{ см}^{-1}$, что указывает на участие карбонильных групп в образовании водородных связей. Полосу поглощения 1660 см^{-1} , не изменяющуюся во времени, по-видимому, следует отнести к C=N [8].

Существенные изменения в ИК-спектрах образцов, выдержаных в течение 0,5 года при комнатной температуре, происходят в области 700—

800 см^{-1} , обусловленной маятниковыми колебаниями групп СН [9]. Изменяются относительные интенсивности полос симметричных (1380 см^{-1}) и асимметричных (1460 см^{-1}) деформационных колебаний метильных групп. Однако в перераспределение их относительных интенсивностей вносят вклад конформационные изменения не только радикалов R_1 и R_2 , но и изменение конформаций олигоизопреновой цепи. Эффекты, наблюдаемые в ИК-спектре ПР-3 в области 1100–1300 см^{-1} , по данным работы

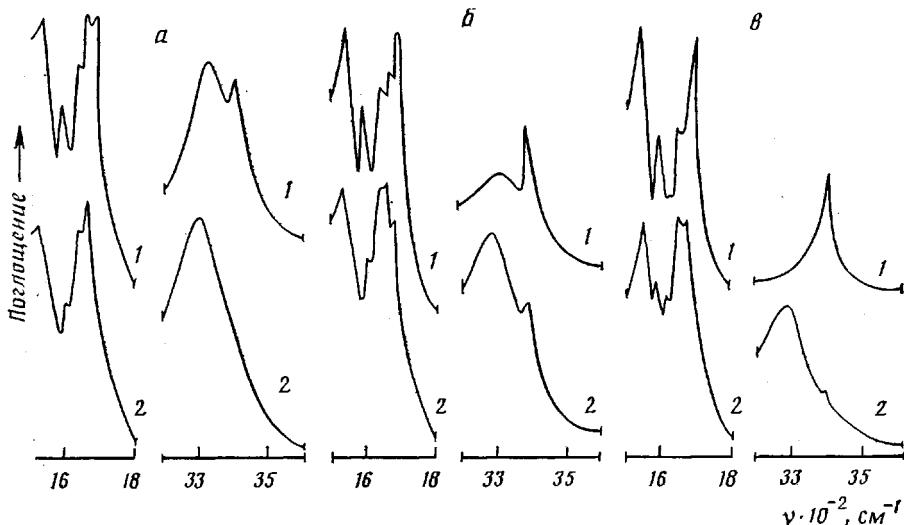


Рис. 3. ИК-спектры исходной (1) и выдержанной в течение 0,5 года (2) пленок ПР-1 (а), ПР-2 (б) и ПР-3 (в)

[9], можно объяснить изменением скелетных колебаний в изобутильных радикалах.

Из анализа спектров исследованных полимеров следует, что водородные связи образуются между группами NH и C=O, входящими в жесткие фрагменты макромолекул. Вероятно, происходит агрегация жестких блоков, т. е. микрофазовое разделение различных по химической природе участков полимерной цепи. С этой позиции низкочастотный сдвиг $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$ можно объяснить уплотнением структуры жестких блоков при углублении микрофазового разделения, в результате чего уменьшаются расстояния между цепями полимера и возрастает прочность водородных связей. Не исключается также возможность низкочастотного сдвига $\nu_{\text{NH}}^{\text{связ}}$ вследствие изменения геометрии водородных связей [10, 11], что может иметь место при наличии стерических факторов.

Обнаруженные эффекты зависимости степени образования водородных связей от стерических препятствий указывают на возможность регулирования физических взаимодействий в карбаматных полимерах направлением синтезом.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. С. 278.
- Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. С. 222.
- Ватулев В. Н., Лаптий С. В., Маличенко Б. Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 3. С. 485.
- Ватулев В. Н., Лаптий С. В., Юрек Л. А., Маличенко Б. Ф. // Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1972. № 10. С. 36.
- Гриценко Ф. Р., Баранцова А. В., Кочетов Д. П., Грищенко В. К. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 47.
- Yokoouma T. Advances Urethane Sci. and Technol. 1978. V. 6. P. 1.
- Храновский В. А., Куценко О. М., Гриценко Т. М., Степаненко Л. В., Недашковская Н. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 3. С. 474.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 590.

9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 246.
 10. Егоров Ю. П., Храновский В. А., Цыба В. Т., Пасечник Ю. В., Ковтун Л. П., Янголь Г. А., Авраменко В. И. // Спектроскопия полимеров. Киев, 1968. С. 43.
 11. Атовмян Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 691.

Институт химии
высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.XI.1987

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ФРАГМЕНТЫ КРАУН-ЭФИРОВ

Зуев В. В., Романова М. С., Скороходов С. С., Котон М. М.

На современном этапе развития исследований синтеза термотропных ЖК-полимеров четко определилась тенденция усложнения строения их макромолекул за счет введения групп, отличающихся оптическими, электромагнитными, комплексообразующими характеристиками [1]. На выбор таких групп влияет характерное для химии низкомолекулярных жидкокристаллов стремление к объединению в одном соединении фото-, электро- и магнитных свойств с ЖК-поведением. Очень заманчивым кажется введение в цепь полимера фрагментов широкоизвестных комплексообразователей — краун-эфиров, некоторые из которых способны к образованию ЖК-расплавов [2, 3].

Цель настоящей работы — синтез полимеров, содержащих в составе мезогенного фрагмента, включенного в основную цепь, остатки дibenзо-18-краун-6 и дibenzo-24-краун-8. Выбор реакционноспособных производных определялся требованием жесткости и анизодиаметричности мезогенной группы. По этим соображениям были использованы соответствующие симметричные диаминопроизводные I и IV и получены полиефироамиды III и V, обладающие мезоморфным поведением и содержащие остатки краун-эфиров в основной цепи.

