

© 1990 г. Н. А. Жихарева, С. В. Григорьева, И. Н. Бакирова,  
Л. А. Зенитова, Л. И. Маклаков

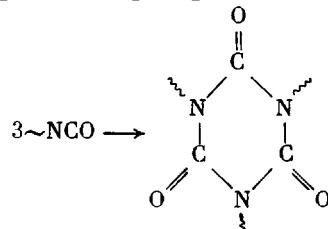
## СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ИЗОЦИАНУРАТНЫХ ЦИКЛОВ В ПОЛИУРЕТАНАХ

Разработан ИК-спектроскопический метод качественного и количественного определения изоциануратных циклов в сетчатых полиуретанизоциануратах. Метод количественного определения основан на использовании разностных спектров, получаемых с помощью автоматизированного комплекса обработки спектральных данных на основе ЭВМ ДЭ-28.

В настоящее время синтезированы сетчатые полиуретановые системы, узлами которых являются изоциануратные циклы. Присутствие этих циклов обуславливает повышенную термостойкость полимеров, а от их количественного содержания зависит верхний температурный интервал использования полученных полимерных материалов [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение возможностей применения ИК-спектроскопии для качественного и количественного определения изоциануратных структур в указанных сетчатых полиуретановых системах, для чего использованы методы техники МНПВО и далекой ИК-спектроскопии.

Объектами исследования служили литьевые полиуретаны, получаемые взаимодействием сложных олигоэфиров с дизоцианатами в присутствии фенольных оснований Манниха. В качестве изоцианатной составляющей использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), либо дифенилметандиизоцианат (МДИ), олигоэфирной — олигоэтиленгликольадипинат (ОЭА) и олигобутиленгликольадипинат (ОБА) с  $M \sim 2000$ . Изоциануратное структурирование таких полимеров происходит в результате катализа основаниями Манниха реакции тримеризации изоцианатных групп



Исследовали образцы с соотношением групп NCO : OH от 1,25 : 1 до 7 : 1, причем практическое применение находят полиуретаны с указанным соотношением не выше 3 : 1. Спектральная идентификация изоциануратных групп приведена в работах [3—6], где показано, что полосы в области 1690—1706, 1420 и 760—770  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены колебаниями изоциануратного цикла. Отметим, что до сих пор изучали только среднюю ИК-область (до 700  $\text{cm}^{-1}$ ). С целью обнаружения других полос поглощения, связанных с колебаниями изоциануратных циклов, нами изучена и низкочастотная область спектра вплоть до 140  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры пропускания снимали на приборе FIS-3 фирмы «Хитачи» (Япония) и «Спекорд М-80» (ГДР) с пленок, полученных непосредственно в ходе синтеза. Полагая, что с ростом отношения NCO : OH увеличивается число образующихся изоциануратных колец, можно из сравнения спектров выделить полосы, связанные с их колебаниями.

Из рис. 1, где представлены низкочастотные спектры полиуретанов на основе олигоэфира ОЭА и ТДИ и МДИ, видно, что с ростом отношения NCO : OH растут полосы в области 1020, 550 и 250  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса 1020  $\text{cm}^{-1}$

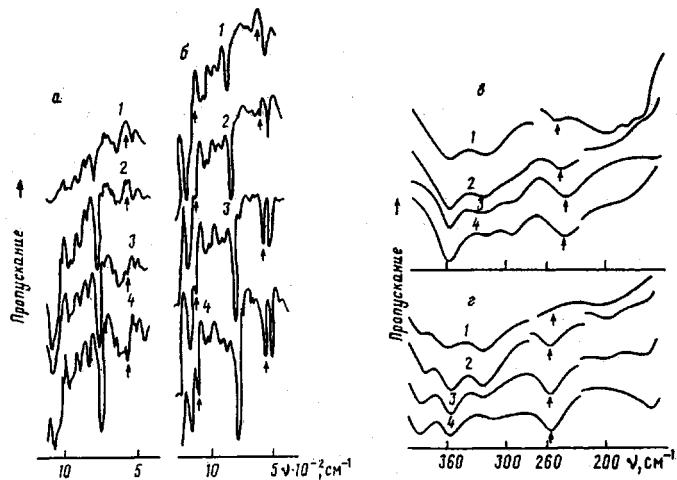


Рис. 1. Спектры пропускания ПУ, полученных на основе ОЭА и ТДИ (а, б) и ОЭА и МДИ (б, в) при соотношении NCO : OH = 1,5 : 1 (1), 3 : 1 (2), 5 : 1 (3) и 7 : 1 (4). Области спектров: а, б – 400–1100 см<sup>-1</sup>; в, г – 400–140 см<sup>-1</sup>

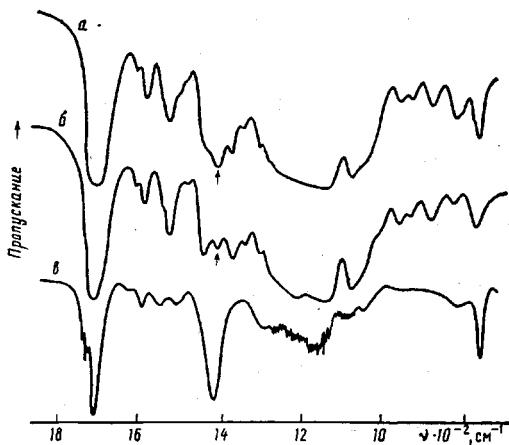


Рис. 2. Спектры МНПВО полиуретанов, полученных при соотношении NCO : OH = 3 : 1 (а) и 1,25 : 1 (б) и разностный спектр (в), полученный при вычитании спектра б из спектра а

четко проявляется в полиуретанах на основе МДИ. В полиуретанах на основе ТДИ, она, по-видимому, перекрыта сильной соседней полосой. Отметим, что основываясь на данных по изучению низкочастотной области урацила [7] (соединения близкого по строению к изоциануратному циклу) полосу 550 см<sup>-1</sup> можно связать с неплоскими колебаниями группы C=O, а полосу 250 см<sup>-1</sup> – с неплоскими деформациями самого цикла. Таким образом, полосы 1020, 760, 550 и 250 см<sup>-1</sup> можно использовать для качественной идентификации изоциануратных циклов в ПУ.

Сложнее обстоит дело с определением количества изоциануратных групп. Ввиду трудности получения тонких пленок сплошных полиуретанов в настоящей работе предлагается метод оценки их количества с использованием метода МНПВО, позволяющего изучать толстые пленки независимо от их толщины. Для проведения таких расчетов использовали спектрометры, сопряженные с микроЭВМ и позволяющие осуществлять цифровую обработку спектров. На начальном этапе работу проводили

на спектрометре UR-20, сопряженном с ЭВМ ДЗ-28, а в дальнейшем — на спектрометре «Specord IR-75», автоматизированном по системе, разработанной в работе [8]. При съемке использовали стандартную приставку МНПВО с кристаллом KRS-5, углами отражения 45 и 52° и числом отражений 14 и 10 соответственно. В некоторых случаях число отражений уменьшали за счет изменения площади пленки. Контакт изучаемых образцов с элементом МНПВО был хорошим, поскольку изучаемые полиуретаны имели качественную поверхность и обладали высокой эластичностью.

На рис. 2, *a, b* в качестве примера приведены ИК-спектры МНПВО для ПУ на основе ОЭА и ТДИ с соотношением NCO : OH = 1,25 : 1 и 3 : 1. В спектрах достаточно четко видны полосы в областях, связываемых с колебаниями изоциануратных структур. Ни одна из этих полос не свободна от наложения полос каких-либо других колебаний. Так, полосы в области 1700 и 760 см<sup>-1</sup> совпадают по положению с поглощением уретановых групп, а полоса 1420 см<sup>-1</sup> видна на фоне сильного поглощения, обычно наблюдавшегося в полиэфирах в этой области. Перечисленные причины не позволяют проводить непосредственно на основе этих полос какие-либо количественные расчеты.

С целью выделения полос в виде, пригодном для расчета интегральных интенсивностей, был использован метод вычитания спектров. Записанные ИК-спектры ПУ, полученных при различных соотношениях NCO : OH, заносили в память машины, которая перестраивала спектры в координатах оптическая плотность — частота. Далее, выбирая полосу ОЭА 880 см<sup>-1</sup> в качестве эталонной (поскольку количество олигоэфирных фрагментов оставалось неизменным), спектры приводили к эффективной толщине образца с наименьшим соотношением NCO : OH = 1,25 : 1. Для этого оптические плотности полос умножали на поправочный коэффициент *K*, который определяли из соотношения  $K = D_{880}^a / D_{880}$ , где  $D_{880}$  — оптическая плотность эталонной полосы 880 см<sup>-1</sup> в спектре данного полиуретана,  $D_{880}^a$  — оптическая плотность этой полосы в спектре полимера с NCO : OH = 1,25 : 1. Путем последовательного вычитания из спектров образцов с различным соотношением NCO : OH спектра образца с NCO : OH = 1,25 : 1 был получен ряд разностных спектров (рис. 2, *b*), в которых четко проявлялись полосы, характерные для поглощения изоциануратных групп. Так, видны отдельные симметричные полосы 1415, 755 см<sup>-1</sup>; наблюдается полоса 1700 см<sup>-1</sup>, контур которой отличен от контура в обычном спектре вследствие вычитания полосы поглощения уретанового карбонила. Кроме того наблюдается группа небольших пиков в области 1500–1600 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебаниям фенильных колец, связанных с изоциануратными структурами.

Для проведения количественной оценки содержания изоциануратных групп была выбрана полоса 1415 см<sup>-1</sup> — на нее не накладывается поглощение, связанное с уретановой группой. Для разности интегральных оптических плотностей  $\Delta D_i$  в серии разностных спектров можно записать  $\Delta D_i = k(c_i - c_a)d$ , где *k* — коэффициент поглощения, *c<sub>i</sub>* и *c<sub>a</sub>* — мольные концентрации изоциануратных групп в изучаемом и вычитаемом образце, *d* — эффективная толщина поглащаемого слоя. Если имеется эталонный образец, в котором известна концентрация изоциануратных колец *c<sub>a</sub>*, то

$$\Delta D_i = k(c_i - c_a)d$$

Так как *k* и *d* в данных условиях постоянны, то

$$\Delta D_i / \Delta D_a = (c_i - c_a) / (c_a - c_a)$$

Ясно, что для вычисления концентрации изоциануратных групп *c<sub>i</sub>*, нужно иметь два образца с известными концентрациями *c<sub>a</sub>* и *c<sub>a</sub>*, тогда *c<sub>i</sub>* опре-

делится из соотношения

$$c_i = \frac{\Delta D_i}{\Delta D_s} c_s + c_a \left( 1 - \frac{\Delta D_i}{\Delta D_s} \right)$$

Если концентрация  $c_a$  мала, то с достаточной степенью точности можно записать

$$c_i \approx \frac{\Delta D_i}{\Delta D_s} c_s$$

Точность результатов увеличивается с ростом концентрации  $c_i$ . Так для  $c_i=12\%$ , относительная ошибка измерений лежит в пределах 6%, для  $c_i=34\%$  — в пределах 2%. При исследовании полиуретановых спищих систем на основе ОЭА и ТДИ за эталонный был выбран образец с  $c_s=22\%$ . Эта величина оценена исходя из рецептуры синтеза. Рассчитанные по описанному методу мольные концентрации изоциануратных групп в полиуретанах на основе ОЭА и ТДИ при соотношении NCO : OH = 1,5 : 1; 2 : 1; 3 : 1 составляли 11, 15 и 44%, а для полиуретанов на основе ОЭБА и ТДИ — 11, 13 и 45% соответственно. Теоретически подсчитанные концентрации при заданном механизме реакции равнялись 7,3; 14,6 и 27,5%. Эти значения концентраций были рассчитаны из предположения, что в олигомерах, полученных при соотношениях NCO : OH > 2, избыточный изоцианат полностью идет на образование изоциануратных структур. Как видно, экспериментальные и теоретические величины концентраций имеют один и тот же порядок, хотя для образца с NCO : OH = 3,1 эксперимент дает повторяющееся завышенное значение содержания изоциануратных циклов. Одно из возможных объяснений вытекает из рассмотрения области поглощения уретановых групп NH в разностном спектре образцов, полученных при отношении NCO : OH = 3 : 1 и 1,5 : 1 (образцы предварительно приводили к равной эффективной толщине), из которого видно, что уретановых групп во втором образце больше, чем в первом. Иначе говоря, рост отношения NCO : OH в данном случае приводит к некоторому уменьшению числа уретановых групп, и поэтому, возможно, большее число изоцианатных групп идет на образование изоциануратных циклов. Отметим, что при соотношении NCO : OH = 5,1 и 7 : 1 получены еще более завышенные значения по сравнению с теоретическими, причина чего непонятна.

Полученные данные свидетельствуют о количественном содержании изоциануратных структур в системе и не содержат сведений о том, какая часть их является узлами полимерной сетки. Ясно, что избыток изоцианата может тримеризоваться в виде отдельной фазы, диспергированной в полимерной матрице. Для определения доли низкомолекулярной фракции образцы были подвергнуты горячему экстрагированию в парах ацетона. ИК-спектр осадка, полученного путем выпаривания растворителя, показал наличие в нем полос поглощения, принадлежащих изоциануратным структурам и молекуле полиэфира. По-видимому, в процессе экстрагирования шло вымывание остатков молекул олигоэфира и низкомолекулярной фракции тримерного изоцианата. После экстрагирования были вновь записаны разностные спектры спищих образцов (вычитаемый образец экстрагированию не подвергался). Разница в концентрациях изоциануратных структур по сравнению с исходными образцами составила 3—5%, что находится в пределах ошибки метода и свидетельствует о том, что доля низкомолекулярной фракции, ушедшей в осадок, мала. Возможно, это обусловлено тем, что кроме полимерной сетки образуется сетчатая структура за счет тримеризации только молекул дизоцианата, и вследствие зацеплений сеток вымывание последней происходит плохо. Таким образом, использование разностных ИК-спектров дает возможность сделать оценку количества изоциануратных циклов в спищих полиуретанах.

Предлагаемая методика была бы более строгой, если бы в ряде эталонных образцов определить содержание изоциануратных циклов каким-либо другим независимым методом. В работе [9] указано, что это можно сделать с помощью метода ЯМР. Однако такие измерения, проведенные в Институте химической и биологической физики АН ЭССР Р. Э. Тэяяром (за что авторы приносят ему благодарность), к успеху не привели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакирова И. Н., Зенитова Л. А., Кирличников П. А. А. с. 914574 СССР // Б. И. 1982. № 11. С. 109.
2. Бакирова И. Н., Зенитова Л. А., Сидорова Е. А., Кирличников П. А. // Каучук и резина. 1987. № 11. С. 20.
3. Копусов Л. И., Жохова Ф. А., Жарков В. В. // Пласт. массы. 1980. № 10. С. 49.
4. Копусов Л. И., Жарков В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. № 1. С. 125.
5. Воротыницева В. Д., Рогинская Ц. Н., Молева В. П., Тихонова Т. Н., Финкельштейн А. И., Заграницкий В. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 4. С. 661.
6. Степаненко Л. В., Яковенко А. Т., Пазенко З. Н., Корнеев К. А. // Синтез и физико-химия полимеров. 1968. № 5. С. 14.
7. Beetz C. P., Ascarelli Y. // Spectrochim. Acta. A. 1980. V. 36. № 3. P. 299.
8. Ржевский А. М., Буслов Д. К., Макаревич Н. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 2. С. 257.
9. Jarrard D. C., Maddams W. F. // Appl. Spectroscopy Rev. 1986. V. 22. № 2/3. P. 251.

Казанский инженерно-строительный  
институт  
Казанский химико-технологический  
институт

Поступила в редакцию  
20.07.89

УДК 541.64:547'128

© 1990 г. И. И. Твердохлебова, Т. А. Ларина, И. И. Мамаева,  
Н. В. Перцова, Л. Вильчак, С. Рубинштайн, Ю. Хойновски

#### ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНЫ

Рассмотрен новый подход к синтезу три- и тетрафункциональных ПДМС со звездообразной структурой молекул. Показано, что при использовании в качестве инициаторов реакции «живых» олиго- и полисиланолятов литья с узким ММР возможно образование полидиметилсилоксанов с ММР, близким к цуссоновскому, и регулярной звездообразной структурой молекул. Установлено, что одной из возможных причин нарушения регулярной структуры молекул может быть использование в синтезе выдержанного во времени инициатора.

Регулярные звездообразные полимеры, имеющие узкое распределение по ММ и по длине ветвей, представляют интерес в качестве модельных соединений для научных и прикладных целей. Авторами работ [1–6] рассмотрен вопрос о путях синтеза, гидродинамических и термодинамических параметрах органических звездообразных полимеров. Имеется серия работ [7–11], в которых показаны пути синтеза и исследовано гидродинамическое поведение полиорганосилоксанов со звездообразной структурой молекул, а именно ПДМС и полиметилфенилсилоксана. В настоящее время существуют два подхода к синтезу звездообразных полиорганосилоксанов. Одним из подходов является полимеризация органоцикло силоксанов на звездообразных три- и тетрафункциональных силанолятах K и Na [7–9] в блоке при 130–140°. Второй подход – совместное взаимодействие trimetiltri phenylcyclotrisiloxane и тетракис(trimetiltri phenyltrisiloxanogidrokxi) силана или титана в присутствии переносчика цепи – trimetilsilanolyata kalia в блоке при 105° [10, 11].