

УДК 541.64:543.422.4

© 1991 г. Т. В. Козлова, С. В. Вдовина, В. В. Жарков

**ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИК-ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ УРЕТАНОВОЙ ГРУППЫ
ОТ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕСТКОГО БЛОКА
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ**

На примере образцов полизифиуретанов на основе полиокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бутандиола исследованы зависимости структуры полос Амид I, V и $\nu(\text{NH})$ от содержания жесткого блока. В интервале концентраций жесткого блока 25–35% наблюдается уменьшение полуширины полосы $\nu(\text{NH})$ и резкий рост интенсивности компоненты полосы Амид I при 1702 см^{-1} и полосы Амид V при 660 см^{-1} , соответствующих появлению при 20% хорошо упорядоченной структуры жестких сегментов, которая придает полизифиуретанам свойства сплющенного полимера.

Как известно, в настоящее время линейные или слабосшитые эластичные полиуретаны (ПУ) рассматриваются как системы с выраженным микрофазным разделением гибких (полизифирных) и жестких сегментов. В состав жестких сегментов входят диизоцианатные или в случае применения при синтезе ПУ в качестве удлинителей низкомолекулярных гликолей или диаминов, диизоцианат-гликолевые (уретановые) или диизоцианат-аминные (мочевинные) фрагменты полимерной цепи.

Одним из наиболее распространенных методов исследования таких систем является ИК-спектроскопия, так как этот метод позволяет оценивать распределение уретановых или уретан-мочевинных сегментов по различным микрофазам [1–6].

Обычно для полизифиуретанов (ПЭУ) на основе простых полизифиров это делается на примере полосы Амид I. Как правило, она рассматривается как двухкомпонентная полоса в зависимости от того, ассоциат какой природы образует амидный фрагмент уретановой группы [1, 4, 5]. Однако в работе [7] на примере одного из образцов на основе полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) с $M=1 \cdot 10^3$, 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД) было показано, что картина много сложней и количество компонент системы полос Амид I может быть существенно >2 .

В настоящей работе исследовали контур полосы Амид I для большого ряда образцов ПЭУ общей химической природы, но с разным содержанием жесткого сегмента, что позволило в достаточно широких пределах менять для отдельных образцов соотношение компонент суммарной полосы. В этом случае достигается большая однозначность решения итерационной задачи по разделению контура полосы, так как за критерий правильности в данной работе принимали не только достижимую точность совпадения рассчитанного и экспериментального контура сложной полосы (что является обычно единственным критерием правильности результата в подобного рода работах [7]), но главное – неизменность для всего ряда исследуемых образцов параметров отдельных полос, получаемых в процессе итерации: частота в максимуме, полуширина и доля гауссовской компоненты в общем контуре полосы. При разработке программы итерации был использован алгоритм, в основе которого лежит метод затухающих наименьших квадратов и представление контура полосы как суммы функций Лоренца и Гаусса [8].

Зависимость от концентрации жесткого блока вклада компонент полосы Амид I, рассчитанных по стабилизированным параметрам

$M_{\text{ПОТМГ}} \cdot 10^{-3}$	МДИ : БД	$\rho_{\text{ж.}}$, %	A_1	Вклад компоненты, 1, %	A_2	Вклад компоненты, 2, %	A_3	Вклад компоненты, 3, %
2,9	1 : 0	7,9	12,34	74	3,52	21	0,82	5
1,5	1 : 0	14,3	25,13	68	10,06	25	2,75	7
1,0	1 : 0 1,2 : 0,2 1,4 : 0,4 1,6 : 0,6 2 : 1 2,5 : 1,5 3 : 2 4 : 3 5 : 4	20,0 24,4 27,8 31,5 37,3 43,6 48,6 56,3 62,3	8,89 16,11 15,92 15,37 10,93 7,86 8,84 6,01 4,90	55 51 42 34 25 23 21 19 17	4,99 9,57 9,35 8,21 6,70 5,78 7,31 5,67 4,64	31 30 25 18 16 17 17 18 18	2,46 5,66 12,61 21,63 25,20 19,96 26,00 20,36 18,44	14 18 38 48 59 59 62 63 66

Примечание. A — интегральная интенсивность; $A = \frac{D \Delta v_{1/2}}{2} \left[G \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} + (1 - G)\pi \right]$, D — оптическая плотность.

Дополнительная информация была получена нами впервые по полосе Амид V, использование которой оказалось весьма эффективным при исследовании особенностей надмолекулярной структуры в ПЭУ.

Был исследован ряд ПЭУ на основе ПОТМГ с $M = (1-2,9) \cdot 10^3$, МДИ и БД. Это позволило унифицировать строение всех уретановых групп в полимере. Состав исследованных полимеров приведен в таблице. ПЭУ синтезировались одностадийно, без растворителя.

Для получения ориентировочных значений частот и полуширины компонент полосы Амид I, относящихся к связям уретан — полизефир, исследовали модельную систему с диуретаном на основе МДИ и *n*-бутанола, растворенным в ПОТМГ ($M = 3 \cdot 10^3$) (рис. 1).

Пленки для записи ИК-спектров отливали из растворов образцов в ДМФА. Методика их приготовления описана в работе [9]. Спектры регистрировали на фурье-ИК-спектрометре IFS-85.

Как уже отмечалось в большинстве работ, полосу Амид I рассматривали как двухкомпонентную. Однако попытка итерационного разложения на две компоненты для исследованных образцов приводит к большой разнице наблюдаемого и рассчитанного контуров сложной полосы (среднее отклонение оптической плотности $> 0,01$) и, что существенней, выраженной зависимостью полученных в результате расчета параметров полосы (частоты в максимуме и полуширины) от концентрации уретановых групп в образце.

Расчет оптимизировал систему как трехкомпонентную. При этом наблюдалась стабильность рассчитанных величин для параметров полос в широком диапазоне концентраций уретановых групп (а следовательно, и соотношений интенсивностей отдельных компонент сложной полосы). Стабилизированные значения частоты (v , см^{-1}), полуширины ($\Delta v_{1/2}$) и функции Гаусса (G , %) для компонент 1, 2 и 3 (соответственно) оказались равными: 1732,5; 14,8; 70 (1); 1713,0; 19,0; 98 (2); 1702,0; 18,8; 2 (3). Среднее отклонение экспериментального и рассчитанного спектра по оптической плотности $\Delta D < 0,005$.

Интегральные интенсивности и вклад индивидуальных компонент (1, 2, 3) полосы Амид I, рассчитанные по стабилизированным параметрам отдельных компонент, представлены в таблице.

Перед получением данных по вкладу отдельных компонент в суммарную интегральную интенсивность предварительно было показано, что относительная ошибка максимального отклонения интегрального коэффициента поглощения суммарной полосы Амид I не превышала 7% во всем исследованном интервале концентраций жесткого сегмента, что позволило сделать вывод о том, что интегральные коэффициенты поглощения для индивидуальных полос практически совпадают.

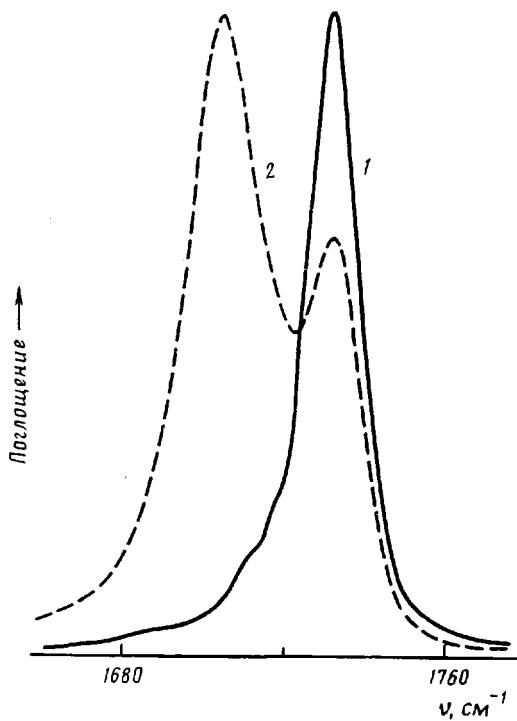


Рис. 1. ИК-спектры в области Амид I раствора диуретана в ПОТМГ с $M=2900$ (1) и образца ПЭУ на основе ПОТМГ с $M=1000$: (МДИ : БД = 4 : 3) (2)

На рис. 2 представлено в качестве примера отклонение теоретического контура от экспериментального для одного из образцов. Зависимость доли интегральной интенсивности каждой компоненты от содержания жесткого блока показана на рис. 3. Как видно, доля компоненты при 1702 см^{-1} резко увеличивается, начиная с $\rho_{ж}=20-25\%$.

Ранее было показано [10], что именно для этих образцов наблюдается при $\rho_{ж}>20\%$ выраженный перелом на кривой зависимости от $\rho_{ж}$ начального модуля, напряжения разрыва, разрывного и остаточного удлинений и других физико-механических характеристик. В работе [10] этот переход связывается с началом образования непрерывного жесткого домена. Однако нет никакой логической связи между наблюданной нами перестройкой сетки водородных связей с участием уретановых групп и появлением механического контакта между отдельными жесткими доменами.

Полоса при $1732,5 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению уретановых групп, связанных Н-связью с кислородом полиэфира по NH-группе [1-6] (связь C=O остается в этом случае свободной). Характеристики компоненты при $1732,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующей уретановым группам, связанным с кислородом полиэфира, полученные из спектров растворов диуретана в ТГФ или ПОТМГ с $M=2,9 \cdot 10^3$, оказались равными $\nu=1733 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_u=-15,4 \text{ см}^{-1}$. Эти характеристики близки к средним рассчитанным значениям из спектров ПЭУ.

Компоненты при 1713 и 1702 см^{-1} относятся в общем виде к уретановым группам, включенными в различающиеся по энергии водородные связи. На основании общих закономерностей смещения полос поглощения валентных колебаний протоноакцепторных групп при образовании ими водородных связей (чем больше сдвиг, тем прочнее водородная связь) полосу 1702 см^{-1} следует отнести к поглощению уретановых групп, включенных в наиболее прочные в данной системе водородные связи.

В интервале концентраций $\rho_{ж}=27-37\%$, где наблюдается резкое увеличение компоненты 1702 см^{-1} , заметно уменьшение полуширины полосы $\nu(\text{NH})$, что связывают обычно с повышением регулярности строения ассо-

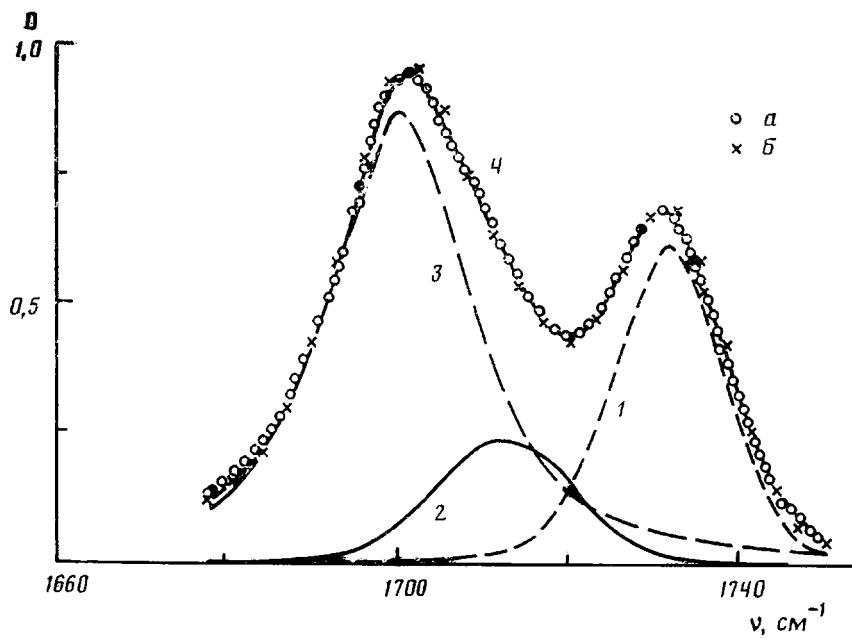


Рис. 2. Экспериментальный (а) и теоретический (б) контуры выделенных (1–3) и суммарной (4) полос в ПЭУ (МДИ : БД = 2 : 1)

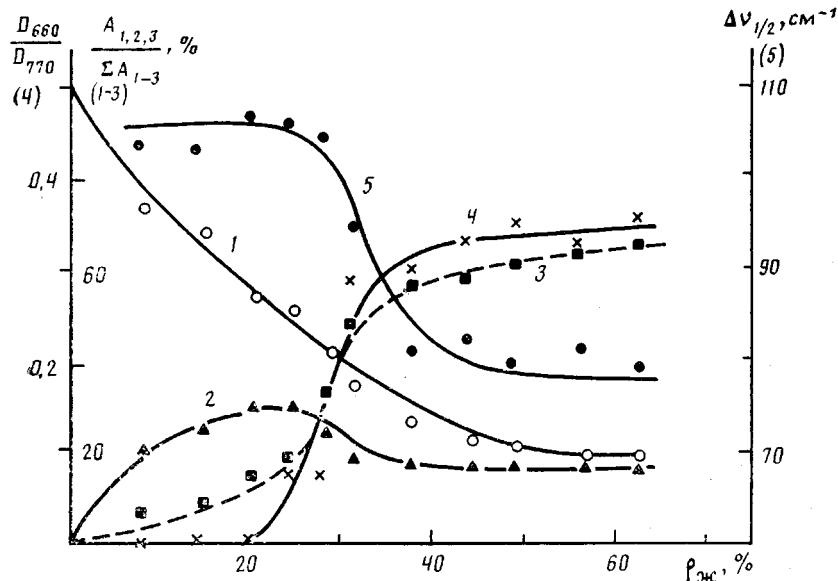


Рис. 3. Зависимость вклада компонент полосы Амид I (1–3), полосы $\pi(\text{NH})$ (4) и полуширины полосы $\nu(\text{NH})$ (5) в ПЭУ на основе ПОТМГ, МДИ и БД от концентрации жесткого блока $\rho_{\text{ж}}$

циата (рис. 3, кривая 5). К тем же ассоциатам, которые характеризуются полосой 1702 см^{-1} , относится и появление при $\rho_{\text{ж}} > 20\%$ полосы при 660 см^{-1} , которая характерна для внеплоскостных деформационных колебаний группы NH ($\pi(\text{NH})$, Амид V), включенных в прочную водородную связь (рис. 4). Отпесение полосы при 660 см^{-1} было подтверждено ее исчезновением при дейтерировании ПЭУ. Зависимость ее относительной интенсивности (полоса стандарта при 772 см^{-1}) от $\rho_{\text{ж}}$ идентична зависимости от $\rho_{\text{ж}}$ полосы при 1702 см^{-1} .

На рис. 5 показано изменение вклада интегральных интенсивностей отдельных компонент в полосу Амид I с растяжением образцов. Как видно, для всех образцов при растяжении наблюдается рост относительной

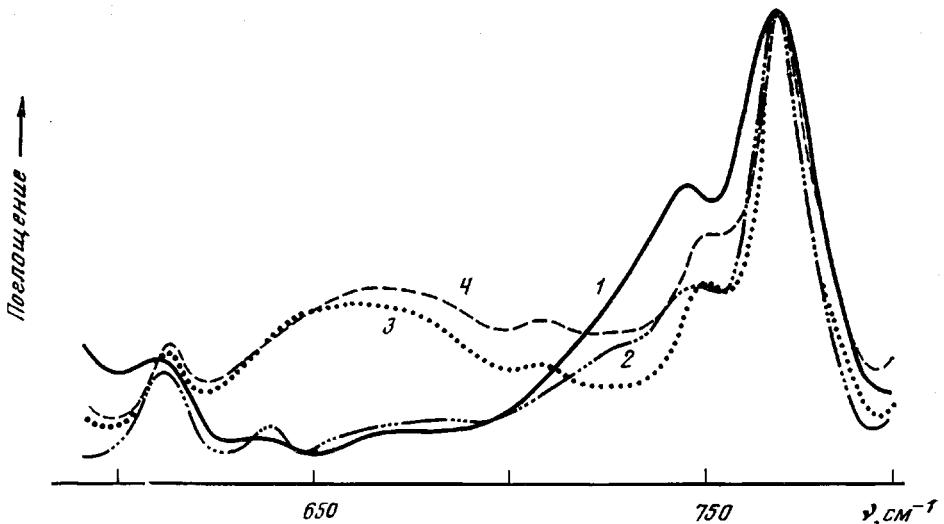


Рис. 4. ИК-спектры в области полосы поглощения Амид V ПЭУ. МДИ : БД = 1 : 0 (1), 1,2 : 0,2 (2), 2,5 : 1,5 (3) и 4 : 3 (4)

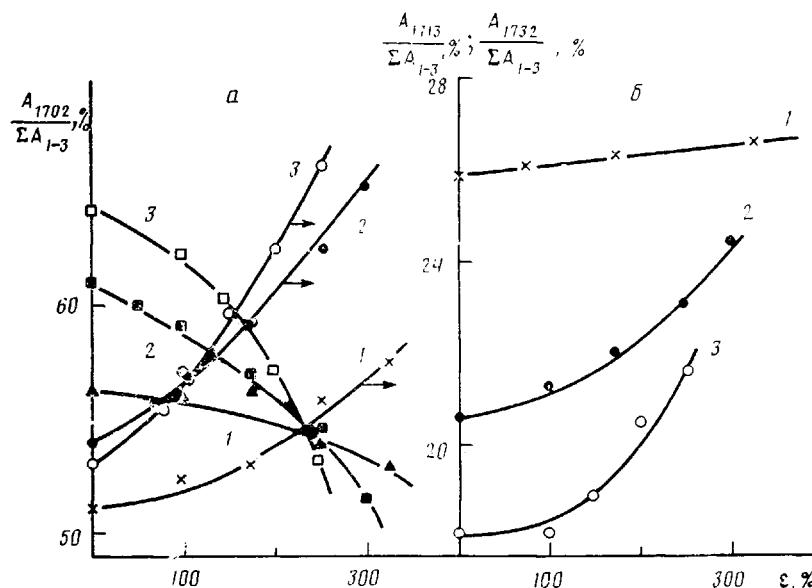


Рис. 5. Изменение с растяжением вклада компонент полосы Амид I при 1702, 1713 см⁻¹ (а) и 1732,5 см⁻¹ (б) для ПЭУ на основе ПОТМГ с $M=1000$ и МДИ : БД = 2 : 1 (1), 3 : 2 (2) и 5 : 4 (3)

интенсивности компонент при 1732,5 и 1713 см⁻¹ и уменьшение компоненты при 1702 см⁻¹. Очевидно структуры, характеризующиеся наиболее прочными водородными связями, частично разрушаются, воспринимая основную нагрузку при деформации, переходя к менее упорядоченным структурам, характеризующимся полосами 1713 и 1732,5 см⁻¹.

Таким образом, концентрационная зависимость структуры полосы валентных колебаний NH-групп, полос Амид I и Амид V однозначно указывает на появление упорядоченных самоассоциатов уретановых групп, начиная с $\rho_{\text{ж}}=20-25\%$, т. е. с уровня, где отмечается резкое изменение физико-механических свойств для исследованного ряда ПЭУ [10]. По существу, начиная именно с этого линейный полимер приобретает свойства сшитого. Можно предположить, что только те ассоциаты уретановых групп, для которых характерно в данном случае поглощение при 1702

и 660 cm^{-1} , ответственны за создание достаточно прочной физической сетки в линейных полиуретанах, придающей им в определенном интервале нагрузок и температур свойства сшитого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлова Т. В., Наймарк Н. И., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1277.
2. Китухина Г. С., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2251.
3. Painter P. C., Paik Y., Coleman M. M. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 1. P. 21.
4. Comargo R. E., Macosco C. W., Tirrell M., Wellingoff S. T. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 10. P. 314.
5. Lin S. B., Hwang K. S., Tsay S. Y., Cooper S. L. // Colloid Polymer Sci. 1985. V. 263. P. 128.
6. Painter P. S., Park V., Coleman M. M. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 1. P. 21.
7. Гайдук Р. Л., Батулов В. Н., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 566.
8. Papousek D., Pliva J. // Collection Czechosl. Chem. Commun. 1965. V. 30. P. 3007.
9. Китухина Г. С., Козлова Т. В., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 707.
10. Летуновский М. П., Страхов В. В., Чижикова Н. А., Жегалова Н. Н., Васильев Б. В. // Пласт. массы. 1987. № 2. С. 19.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
14.06.90

T. V. Kozlova, S. V. Vdovina, V. V. Zharkov

DEPENDENCE OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF IR ABSORPTION BANDS OF THE URETHANE GROUP ON THE RIGID BLOCK CONTENT IN LINEAR POLYESTERURETHANES

Summary

The dependence of the structure of Amide I, V and ν (NH) bands on the rigid block content has been studied for polyesterurethanes on the basis of polyoxytetramethylene glycol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and butane diol. In the 25-35% concentration of the rigid block range the decrease of the half-width of the ν (NH) band and the sharp increase of the intensity of the 1702 cm^{-1} component of the Amide I band and of the 660 cm^{-1} component of the Amide V band corresponding to arising at 20% of the high-ordered structure of rigid segments providing to polyesterurethanes the properties of the crosslinked polymer are observed.