

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Н. А. Жихарева, С. В. Григорьева, В. И. Поклонов,
Л. И. Маклаков

АССОЦИАЦИЯ УРЕТАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ
В ОЛИГОБУТАДИЕНУРЕТАНАХ РАЗЛИЧНОГО
СТРОЕНИЯ

Методами малоугловой дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектроскопии исследованы аморфные олигобутадиенуретаны с различным расположением уретановых фрагментов. Установлено, что в олигомерах с концевым расположением уретанового фрагмента степень ассоциации выше, чем в случае, когда полибутадиеновые цепи присоединены к уретановому фрагменту с обеих сторон. При этом степень водородного связывания различается вдвое и энергия Н-связей в первом случае выше, чем во втором. Уретановые группы, расположенные в конце цепи, имеют более высокую способность к ассоциации.

При исследовании олигомерных жидкых бутадиеновых или изопреновых каучуков [1] с уретановыми концевыми фрагментами было установлено [2—4], что последние образуют отдельные водородосвязанные ассоциаты, которые определяют аномально высокую вязкость таких олигомеров. В ряде случаев уретановые фрагменты могут образовывать кристаллическую fazу в матрице гибких молекул каучука [3, 4]. Фазовая сегрегация жестких уретановых блоков в сегментированных полиуретанах детально изучена во многих работах [5] и ассоциацию жестких уретановых фрагментов олигомеров можно рассматривать как некоторый частный случай, имеющий ряд своих особенностей.

Поскольку степень ассоциации уретановых фрагментов во многом определяет свойства олигомеров и полимеров на их основе, представлялось интересным изучить вопрос о зависимости степени ассоциации от места расположения уретанового фрагмента. Уретановый фрагмент и гибкий олигомерный блок могут образовывать три типа олигомеров:



где $-|\square|-$ — жесткий уретановый блок, \sim — гибкая полибутадиеновая (полиизопреновая) цепь. Поскольку тип 3 детально изучен в работах [3, 4], в настоящей публикации приведены результаты изучения и сравнения степени ассоциации в олигомерах типа 1 и 2, синтезированных на основе олигобутадиенов и различных диизоцианатов: 2,4-толуилendiизоцианата

Характеристики изучаемых олигомеров

Образец, №	Дизоцианат	NCO/OH	Исходный олигобутадиен		\bar{M}_n	Схематическое изображение олигобутадиенуретанов
			\bar{M}_n	OH, мас. %		
1а	Смесь 2,4- и 2,6-ТДИ	1,96	1500	1,07	1530	CH ₃ —[]—~
1б	То же	1,96	1500	1,07	2200	C ₃ H ₇ —[]—~ (тип 1)
1в	2,6-ТДИ	1,90	1360	1,08	—	C ₃ H ₇ —[]—~
2а	ГМДИ	1,0	1360	1,08	2280	—[]—~ (тип 2)
2б	2,4-ТДИ	1,0	1360	1,08	2840	—[]—~
2в	Смесь 2,4- и 2,6-ТДИ	1,0	1360	1,08	2440	Смесь C ₃ H ₇ —[]—~
3а	То же	3,0	1360	1,08	—	и C ₃ H ₇ —[]—C ₃ H ₇
3б	*	3,0	3000	0,58	—	

(2,4-ТДИ), 2,6-толуилендиизоцианата (2,6-ТДИ), их смеси в соотношении 65% 2,4-ТДИ и 35% 2,6-ТДИ и 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ).

Синтез проводили в две стадии. Вначале на основе гидроксилсодержащего олигобутадиена и соответствующего дизоцианата под аргоном при 60° синтезировали олигодиенуретанизоцианат, который затем обрабатывали метиловым либо изопропиловым спиртом в присутствии 0,005% катализатора — дигидрилдилаурина олова. Характеристики исходных соединений и полученных олигомеров, а также обозначения последних приведены в таблице.

Изучение олигомеров проводили методами ИК-спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей. ИК-спектры в средней области записывали на спектрофотометре UR-20, в дальней области (50—400 см⁻¹) на спектрометре FIS-3 фирмы «Hitachi». Рентгеноdifрактограммы снимали на установке ДРОН-3 с малоугловой приставкой ГМУ-1 при комнатной температуре в диапазоне 2θ = 0,2—7 град. Размеры частиц вычисляли методом Гинье [6], используя предварительно слаженную кривую, с вычитанием фона, учитывающего поглощение вещества.

Исследование рентгеновских дифрактограмм показало, что все изученные образцы аморфны и не проявляют никаких признаков кристалличности. Однако малоугловое рентгеновское рассеяние от образцов первого и второго типа достаточно сильно различается (рис. 1). Рассеяние под малыми углами от образцов типа 1 заметно выше, чем от образцов типа 2. Можно полагать, что в первом случае, когда уретановые фрагменты расположены на концах цепи, последние образуют в гибкой полибутадиеновой матрице ассоциаты, размеры которых, согласно количественным оценкам, составляют несколько десятков ангстрем (20—60 Å). Кроме того, малое рассеяние в случае гибких образцов типа 2, по-видимому, свидетельствует о том, что сворачивающиеся гибкие полибутадиеновые цепи с обеих сторон уретанового фрагмента блокируют последний и не дают ему возможности образовывать ассоциаты, отличающиеся по электронной плотности от гибкой полибутадиеновой матрицы.

Выводы, следующие из малоуглового рентгеновского рассеяния, подтверждаются данными ИК-спектроскопии, с помощью которой можно изучать поведение ассоциатов путем исследования образующихся при этом межуретановых водородных связей. Как и в случае малоугловых рентгенограмм, ИК-спектры можно разделить на две группы в зависимости от типа изучаемых олигомеров. На рис. 2 в качестве примера приведены типичные

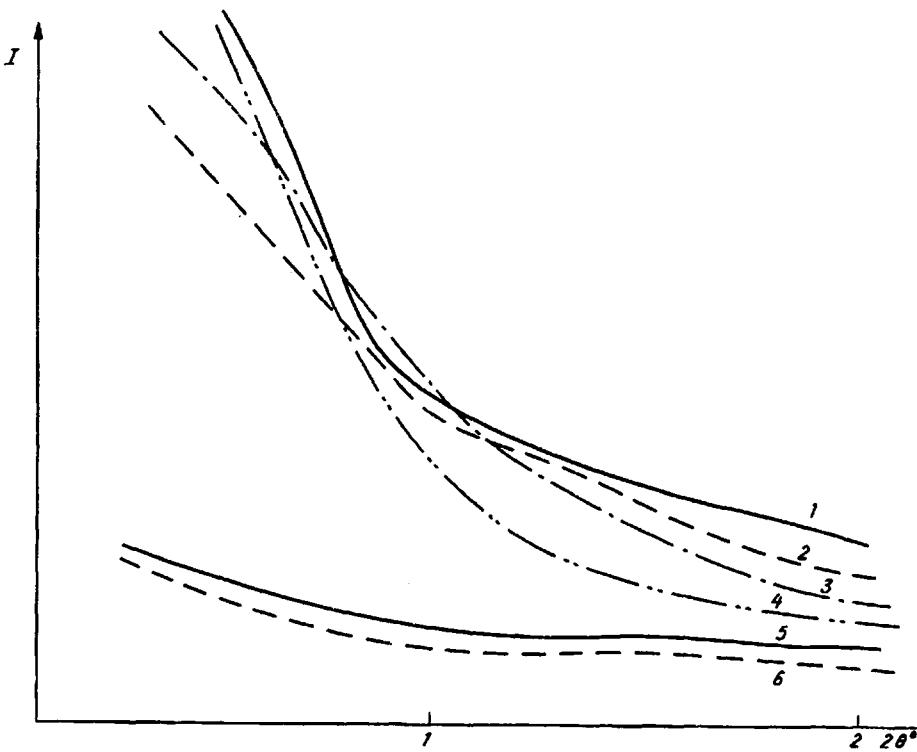


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы образцов 1а (1), 1б (2), 3а (3), 3б (4), 2а (5) и 2б (6)

ИК-спектры олигомеров первого и второго типа. В спектрах олигомеров с концевым расположением уретанового фрагмента наиболее сильными являются полосы, характерные для связанных групп C=O и NH (1695 и 3290 см^{-1}), хотя и полосы свободных колебаний (1740 и 3460 см^{-1}) достаточно интенсивны. Иная картина наблюдается в случае, когда уретановый фрагмент расположен в середине олигомерной цепи. В таком олигомере большая часть уретановых групп находится в несвязанном состоянии, о чем можно судить по интенсивным полосам 1740 и 3460 см^{-1} . В последнем случае хорошо проявляется полоса в области 3400 см^{-1} , которая относится к водородной связи NH-групп с π -электронами двойной связи полибутадиеновой цепочки [7]. Описанные ИК-спектры весьма типичны для обоих типов олигомера. Исключение составляет образец 1а, где картина несколько отличается как по интенсивностям (полоса 1740 см^{-1} сильнее 1695 см^{-1}), так и по частотам (частота связанных NH-групп — 3265 см^{-1} , а не 3290 см^{-1} как в остальных ИК-спектрах олигомеров этого типа). Однако общая картина в целом одна и та же.

Интересными оказались и результаты исследований спектров в далекой ИК-области, где, как известно, проявляются колебания, связанные с межмолекулярными взаимодействиями, в частности колебания собственно водородных связей. На рис. 2, в представлены два типичных спектра в области 80—200 см^{-1} олигомеров, синтезированных на смеси 2,4- и 2,6-ТДИ, с концевым (тип 1) и серединным (тип 2) расположением уретанового фрагмента. Примечательным является то, что, как и в области C=O и NH-валентных колебаний, вид спектров не зависит от типа используемого диизоцианата, а определяется лишь расположением уретанового фрагмента. Колебания междууретановой водородной связи, согласно данным работы [8], лежат в области 100 см^{-1} . Можно предположить, что полосы 100 и 85 см^{-1}

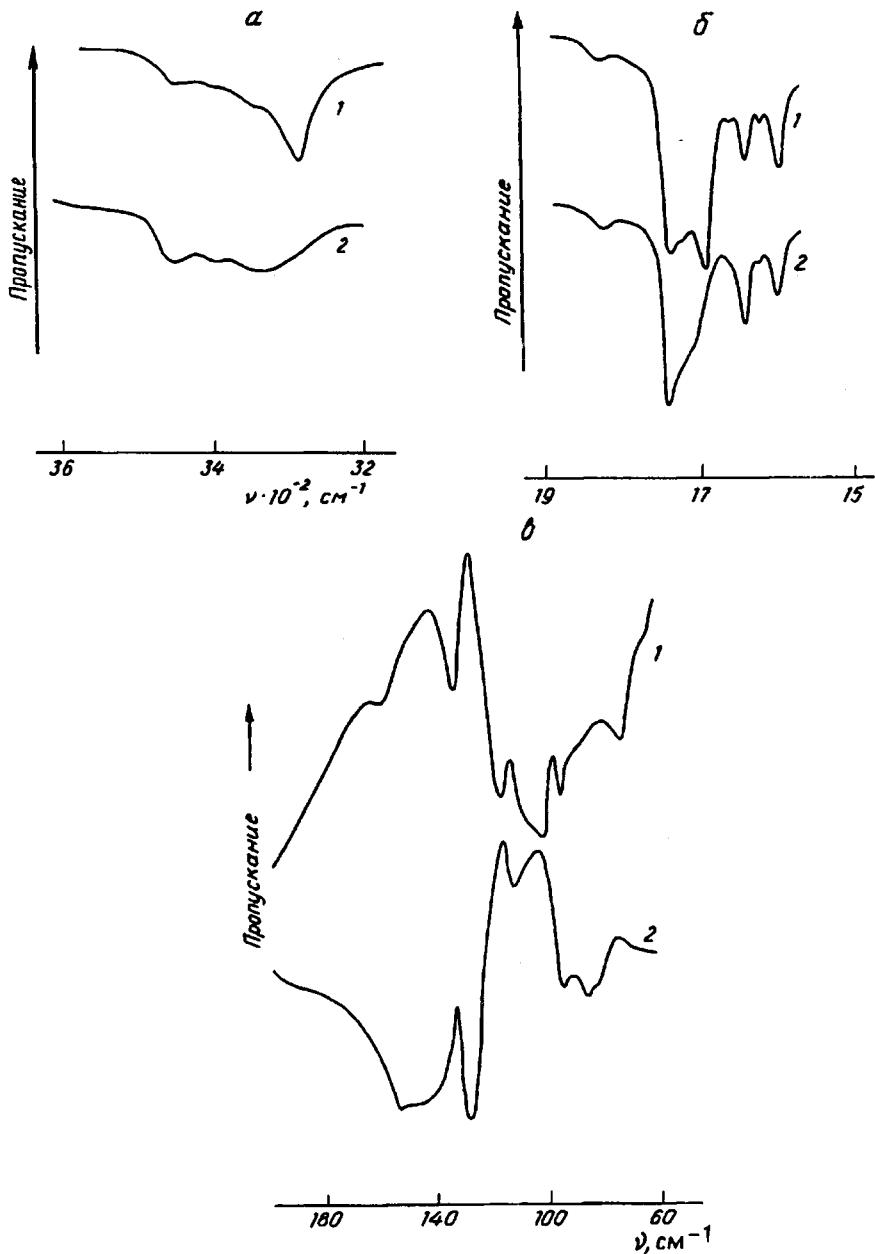


Рис. 2. ИК-спектры олигомеров 16 (1) и 2в (2) в областях 3200–3600 (а), 1600–1900 (б) и 80–200 см⁻¹ (в)

в спектрах олигомеров первого и второго типа соответственно — это проявление разных типов водородных связей, которым в области NH-колебаний соответствуют полосы 3290 и 3340 см⁻¹. И хотя однозначно интерпретировать полосы в области 80—200 см⁻¹ в настоящее время сложно, можно полагать, что в двух типах изучаемых олигомеров водородная связь проявляется по-разному.

Основываясь на данных ИК-спектроскопии, мы определили количество водородосвязанных и свободных уретановых групп для этих двух типов олигомеров. При этом считали [9], что коэффициенты поглощения для

полос валентных колебаний связанных и свободных NH-групп относятся как 3,46 : 1. Оценки показали, что в случае олигобутадиенов первого типа в связанном состоянии находятся 75% NH групп, а в случае олигомеров второго типа связано около 45%.

Изучение температурной зависимости интенсивности ИК-полос, отражающих водородное связывание между уретановыми группами, показывает, что при достаточно сильном нагревании Н-связи практически полностью разрушаются. Отметим, что в полиуретанах водородная связь частично сохраняется при достаточно высоких температурах. Из кривых зависимостей оптической плотности свободных колебаний групп NH от температуры установлено, что для разрыва водородных связей в олигомере первого типа нужна более высокая температура ($T = 413$ K), чем для олигомера второго типа (393 K). На основании этого факта, а также того, что частота связанных групп (3290 cm^{-1}) в первом случае ниже, чем во втором (3350 cm^{-1}), можно считать, что энергия образования водородных связей при концевом расположении уретанового фрагмента более высокая. Отметим, что самое большое смещение частоты валентных NH-колебаний за счет образования Н-связи наблюдается для образца 1а с группой CH_3 на конце уретанового фрагмента. В этом же образце происходит и лучшая фазовая сегрегация, что видно по кривой малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 1).

Кратко рассмотрим поведение смеси уретанового олигобутадиена и низкомолекулярного диуретана с тем же уретановым фрагментом, что и в соответствующем олигомере, в их эквимолярном соотношении (таблица, образцы За и 3б). Таким смесям удалено большое внимание в работах [3, 4], где было показано, что диуретановые молекулы могут вовлекаться в образующиеся ассоциаты. Если молекулы диуретана равномерно распределены в олигидиеновой матрице, то в ИК-спектре должны увеличиться интенсивности полос, несвязанных групп C=O и NH, а также измениться величина малоуглового рентгеновского рассеяния по сравнению с образцом без низкомолекулярной добавки. Однако кривые рассеяния (рис. 1) и ИК-спектры показывают, что это не происходит. По-видимому, диуретановые молекулы находятся как в виде отдельных молекул в гибкой матрице, так и входят в ассоциаты, образуемые концевыми уретановыми фрагментами олигобутадиена. В этом случае картина рассеяния и ИК-спектр смесевой системы по сравнению с чистым олигомером существенно меняться не должны, что и наблюдается в нашем случае.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что в олигомерах с концевым расположением уретанового фрагмента степень ассоциации выше, чем в случае, когда полибутадиеновые цепи присоединены к уретановому фрагменту с обеих сторон. При этом степень водородного связывания различается вдвое и энергия Н-связей в первом случае выше, чем во втором. Уретановые группы, расположенные на конце цепи, более склонны к ассоциации. Именно этим и обусловлена высокая степень ассоциации, наблюдавшаяся в олигомерах типа 3 на основе каучуков с концевыми уретановыми фрагментами, которая в некоторых случаях приводит к частичной кристаллизации последних.

Авторы выражают благодарность А. Г. Синайскому и С. Б. Гордеевой (ВНИИСК им. С. В. Лебедева) за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б. // Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В. М., 1983. С. 377.
2. Рэмановский Г. К., Раппопорт Л. Я., Павлов Н. Г., Петров Г. Н., Сапожников И. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2241.

3. Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б., Маклаков Л. И., Синайский А. Г. //Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1713.
4. Maklakov L. I.//7th Europ. Symp. «Progress in polymer spectroscopy». Leipzig, 1986. В. 9. Р. 210.
5. Керча Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, 1979. 223 с.
6. Guiner A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. N. Y., 1955. 268 p.
7. Атовмян Е. Г., Федорова Т. Н.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1090.
8. Shen D. Y., Pollak S. K., Hsu S. L.//Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2564.
9. Srichatrapinuk V. W., Cooper S. L.//J. Macromol. Sci. 1978. B. 15. № 2. P. 267.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
22.10.91

N. A. Zhikhareva, S. V. Grigor'eva, V. I. Poklonov,
L. I. Maklakov

ASSOCIATION OF URETHANE FRAGMENTS IN OLIGOBUTADIENE
URETHANES OF VARIOUS STRUCTURE

Amorphous oligobutadiene urethanes with different disposition of urethane fragments have been studied by small-angle X-ray diffraction and IR-spectroscopy methods. For oligomers with end urethane fragments the higher degree of association is observed comparing with the case of the addition of polybutadiene chains to both ends of the urethane fragment. The degree of hydrogen binding and energy of H-bonds for the first case are twice as large as for the second one. Urethane groups disposed at the end of a chain have the higher capacity to association.