

© 1992 г. В. В. Жарков, А. Г. Стриковский, Т. Е. Вертелецкая

ОПИСАНИЕ СХЕМЫ АССОЦИАЦИИ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП
В ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРУТЕНАХ НА ОСНОВАНИИ
АНАЛИЗА КОНТУРА ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
АМИД I

На основании анализа контура полосы поглощения Амид I в ИК-спектрах эластичных полиэфируретанов на основе полиоксипропиленгликоля, полиокситетраметиленгликоля и дифенилметилдиизоцианата предложена схема ассоциации уретановых групп. Показано, что полоса Амид I включает пять индивидуальных компонент при частотах 1740, 1730, 1725, 1713 и 1702 cm^{-1} . Проведено соотнесение выделенных полос с уретановыми группами, входящими в различные типы ассоциатов.

Свойства эластичных полиуретанов (ЭПУ) определяются физической сеткой: даже будучи чисто линейными (при относительно низких молекулярных массах $2,5 \cdot 10^4$ – $4,0 \cdot 10^4$, они в широком температурном интервале обладают высокой эластичностью, характерной для спицых полимеров. В настоящее время наиболее интенсивно развивается представление об ЭПУ как микрогетерогенных системах [1, 2]. При этом основной упор делается на изучение особенностей строения и поведения жесткой (диизоцианатной) микрофазы [3, 4], которую можно рассматривать как элемент физической сетки в ЭПУ. Поскольку выделение уретановых сегментов в отдельную фазу сопровождается образованием водородных связей различного типа, особенности строения такой физической сетки можно достаточно эффективно контролировать по состоянию водородных связей.

Наиболее часто структуру водородных связей исследуют по полосе валентных колебаний ($\text{C}=\text{O}$) Амид I. Обычно выделялись две компоненты полосы Амид I, которые относились к уретановым группам, связанным водородной связью с полизифиrom (при 1732 – 1730 cm^{-1}) и самоассоциированным уретановым группам (при 1710 – 1705 cm^{-1}) [5–7].

Однако недавно в работах [8, 9] было показано, что компонента полосы Амид I, ответственная за самоассоциацию, в свою очередь является результатом наложения полос при 1705 – 1703 cm^{-1} и 1715 – 1713 cm^{-1} . Первая компонента отнесена к поглощению уретановых групп, включенных в наиболее прочные в данной системе водородные связи, вторая – с поглощением уретановых групп, входящих в менее прочные и упорядоченные структуры.

Однако при более внимательном рассмотрении процесса ассоциации становится ясным, что количество компонент полосы Амид I должна быть больше трех, так как в рамках отнесения полос Амид I в работах [8, 9] нет места уретановым группам, полностью свободным от водородной связи. В то же время в ряде работ [10, 11], где исследовалась температурная зависимость контура полосы $\nu(\text{NH})$ наблюдалась при повышенной температуре полоса поглощения уретановых групп, свободных от водородной связи. В работе [12] соответствующая полоса Амид I могла быть и не выделена, так как в области температур, близких к комнатной, доля их от общего количества уретановых групп относительно невелика.

В связи с изложенным выше нами была сделана попытка более детального анализа контура полосы Амид I в ЭПУ, включая температурные измерения.

Полимеры синтезировали из 4,4'-дифенилметилдиизоцианата (МДИ) и простых полиэфиров – полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) и полиокситетраметиленгликоля (ПОТМГ) различных ММ. Такой выбор объектов исследования (исключение обычно применяемых низкомолекулярных гликолов – удлинителей) обусловлен желанием избежать влияния ММР жесткого сегмента на структуру водородных связей.

Образцы ЭПУ в основной ИК-области спектра изучали в виде пленок толщиной 5–15 мкм в зависимости от содержания уретановых групп. Пленки отливали из 5%-ного раствора ЭПУ в ДМФА на подложку из CaF_2 . Растворитель удаляли в термошкафу при 40 – 50° и окончательно под вакуумом. Для получения спектров при повышенной температуре была сконструирована и изготовлена термостатирующая кювета в виде воздушного термостата с принудительным перемешиванием воздуха. Температуру в кювете регулировали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Образец перед измерением выдерживали 5 мин при данной температуре. Для получения ИК-спектров растворов N-фенилбутилуретана в CCl_4 использовали кюветы КВг толщиной 0,2–0,02 мм. Спектры регистрировали на фурье-ИК-спектрометре IFS-85 фирмы «Bruker».

Для разделения налагающихся полос использовали стандартную программу фурье-деконволюции, входящую в матобеспечение фурье-спектрометра IFS-85.

На рис. 1 представлены результаты деконволюции контуров полосы Амид I образца ЭПУ при различных температурах. При 40° четко фиксируются компоненты

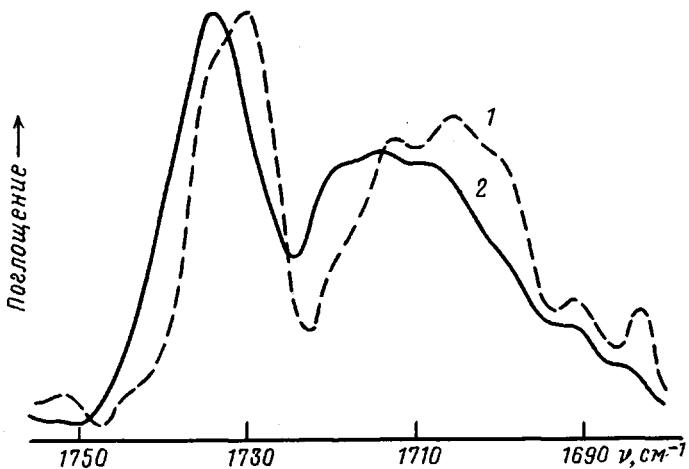


Рис. 1. Результаты деконволюции контуров полосы Амид I в ИК-спектре ЭПУ на основе ПОПГ и МДИ (44% МДИ) при 40° (1) и 120° (2)

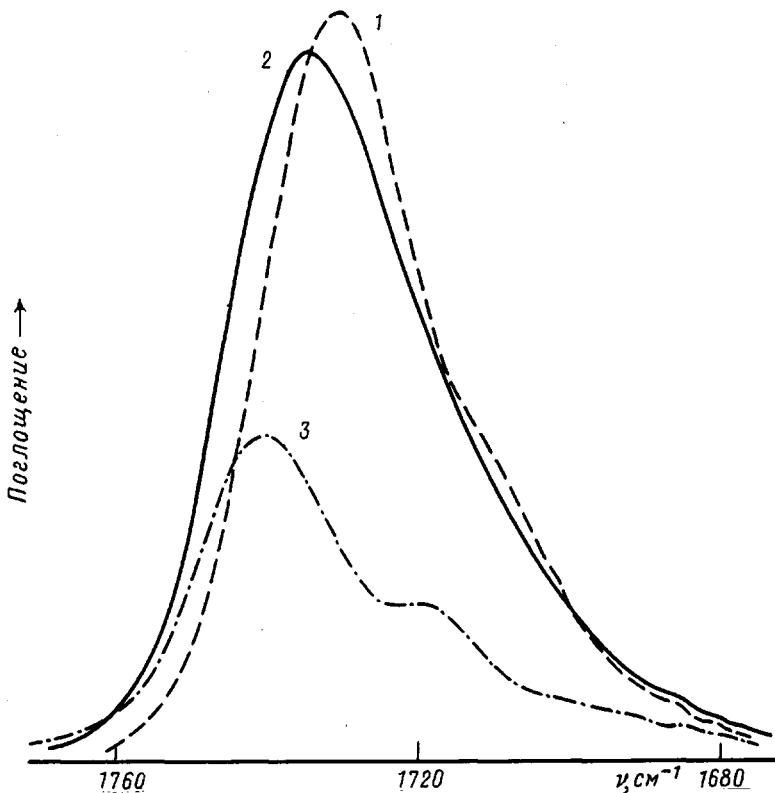


Рис. 2. ИК-спектры образца ЭПУ на основе ПОПГ и МДИ (11% МДИ) при 40° (1) и 120° (2); 3 – разностный контур

при 1730, 1713, 1702 cm^{-1} , уже отмеченные в работах [8, 9]. Компонента 1740 cm^{-1} намечается в виде небольшого наплыва, который приводит к несимметричности полосы 1730 cm^{-1} . Однако при нагревании до 120° картина становится сложнее: к перечисленным выше компонентам добавляется полоса 1725 cm^{-1} , а полоса 1740 cm^{-1} в дублете 1730–1740 cm^{-1} становится преобладающей. Компоненты при 1740 и 1725 cm^{-1} могут быть выявлены и без деконволюции – при вычитании контуров по-

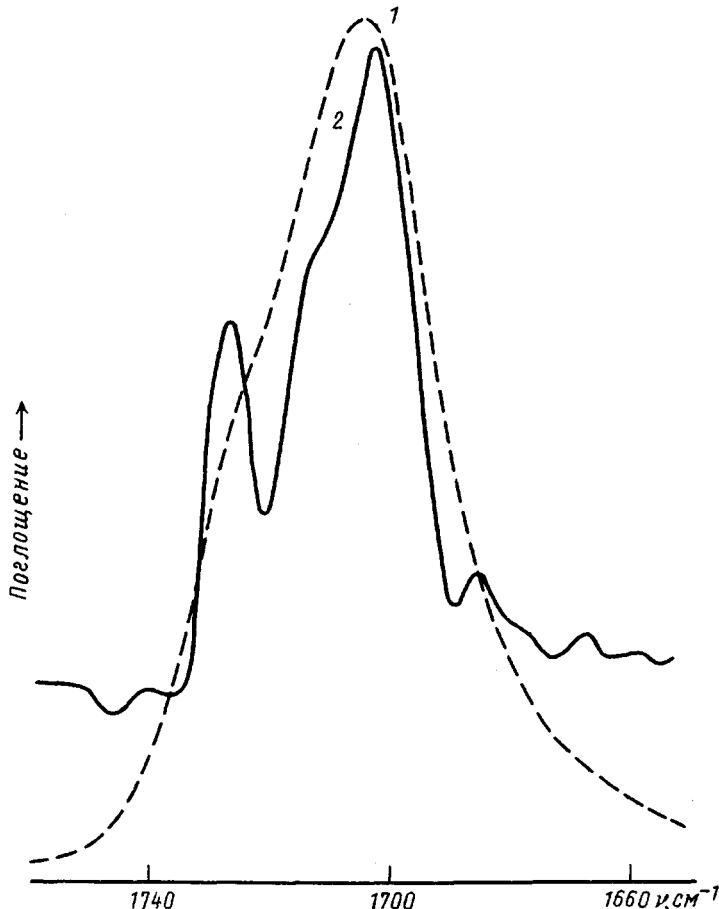
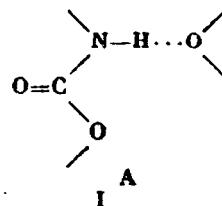


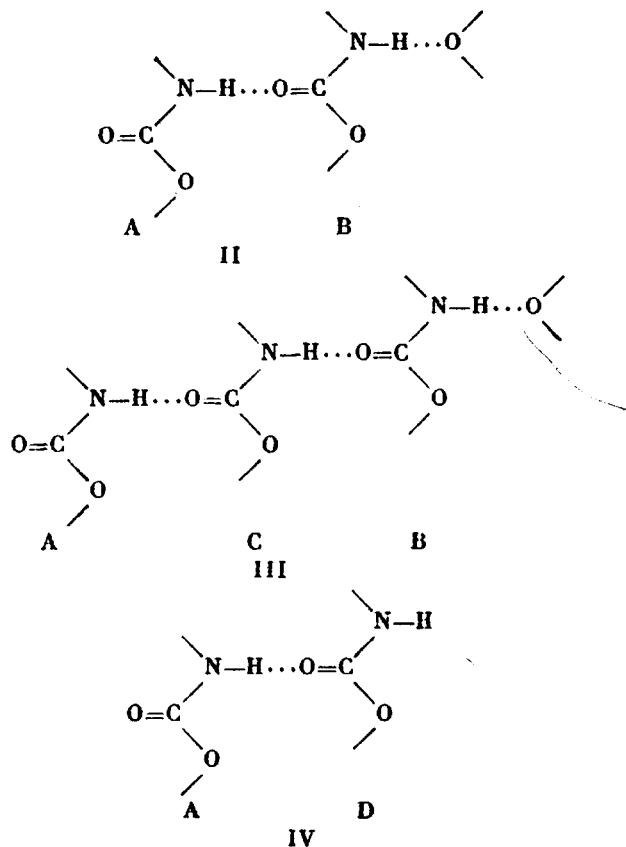
Рис. 3. Разностный ИК-спектр образцов ЭПУ на основе ПОТМГ и МДИ (50 и 12% МДИ) (1) и результат его деконволюции (2)

лосы Амид I для образца ЭПУ при различных температурах, компенсируя в процессе вычитания поглощение полос 1730 и 1713 см^{-1} (рис. 2). Если при вычитании контуров полос Амид I для образцов ЭПУ с различным содержанием МДИ компенсировать компоненты при 1740 и 1730 см^{-1} , последующая деконволюция четко фиксирует компоненты при 1725 и 1702 см^{-1} ; компонента 1713 см^{-1} проявляется в виде наплыва на полосе 1702 см^{-1} (рис. 3).

Таким образом, полоса Амид I представляет собой сумму не менее пяти полос поглощения с максимумами 1740, 1730, 1725, 1713 и 1702 см^{-1} .

Отнесение полосы 1740 см^{-1} очевидно: положение этой полосы было определено в разбавленных растворах мономерных уретанов в CCl_4 [13] и она может быть однозначно отнесена к свободным от водородной связи (как по N—H, так и по C=O) уретановым группам. Остальные компоненты относятся в общем виде к уретановым группам, включенными в отличающиеся по энергии водородные связи





Достаточно надежно показано, что полоса 1730 см^{-1} характерна для уретановых групп, связанных водородной связью с кислородом полизфира через группу NH (группа C=O при этом остается свободной) [14].

Очевидно, в более общем случае эта полоса характерна для «концевой» группы любого линейного ассоциата (A), имеющей свободную от водородной связи группу C=O.

Полоса при 1725 см^{-1} , как и полоса 1740 см^{-1} , типична для растворов мономерных N-арилуретанов в CCl_4 , но уже при больших концентрациях. Так, при деконволюции контура полосы Амид I концентрированного раствора фенилбутилуретана в CCl_4 (рис. 4) отчетливо проявляются как полосы при 1740 см^{-1} , так и при 1725 см^{-1} . Таким образом, полоса 1725 см^{-1} характерна для ассоциации уретановых групп, не включающих каких-либо протонакцепторов, кроме кислорода самих же уретановых групп.

В ЭПУ в области температур, меньших 40° , таких ассоциатов очень мало, так как группы NH «начальных» уретановых групп ассоциата (B) связаны водородной связью с кислородом полизфира. Повышение температуры приводит к «отрыву» полизфира от ассоциата и появлению полосы 1725 см^{-1} (энталпия связи уретан – полизфир заметно выше энталпии связи уретан – уретан, что определяет большую температурную зависимость для ассоциации уретан – полизфир [15]). Таким образом, полосу 1725 см^{-1} можно отнести к поглощению «начальной» уретановой группы ассоциата, исключающего полизфир (D).

Если следовать выбранной нами схеме ассоциации, полосу 1713 см^{-1} необходимо отнести к той же «начальной» группе ассоциата, но связанной водородной связью с полизфиром через NH-группу (B), что и приводит к смещению частоты от 1725 до 1713 см^{-1} .

Общепринято отнесение полосы 1702 см^{-1} к поглощению уретановых групп, включенных в наиболее упорядоченные структуры водородных связей, т. е. находящихся «внутри» ассоциата (C).

Таким образом, полоса Амид I включает пять индивидуальных компонент при частотах 1740 , 1730 , 1725 , 1713 и 1702 см^{-1} , по доли которых в общей полосе достаточно легко можно контролировать содержание уретановых групп, различным образом входящих в уретановые ассоциаты. Также появляется возможность опре-

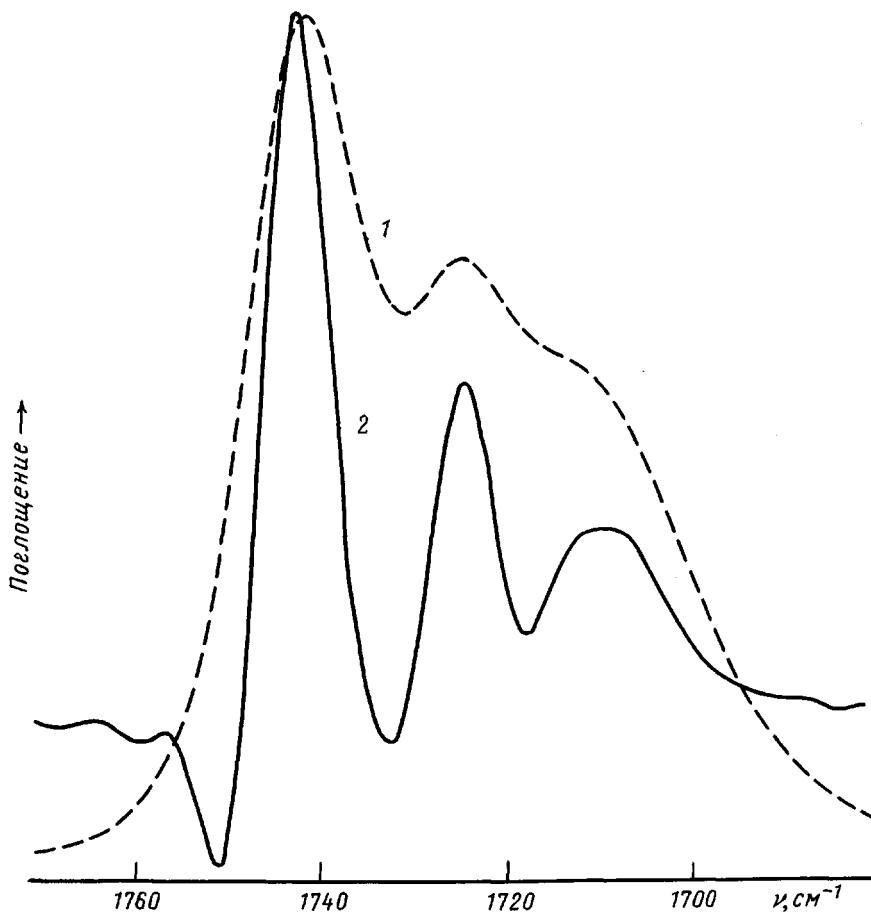


Рис. 4. ИК-спектр раствора фенилбутилуретана в CCl_4 (0,56 моль/л) (1) и результат его деконволюции (2)

делить (придерживаясь приведенной выше схемы ассоциации) содержание уретановых ассоциатов различной длины, что важно для дальнейших расчетов термодинамических параметров ассоциации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chee K. K., Farris R. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 8. P. 2529.
2. Camberlin Y., Pascault J. P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 10. P. 1835.
3. Nishimura H., Kojima H., Yarita T., Noshiro M. // Polymer Engng. Sci. 1986. V. 26. № 9. P. 585.
4. Chi Li, Stiven L., Goodman, Cooper S. L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2367.
5. Han Sup Lee, Shaw Ling Hsu // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1100.
6. Comargo R. E., Macosko C. W., Tirrell M., Wellingoff S. T. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 10. P. 314.
7. Lin S. B., Hwang K. S., Tsay S. Y., Cooper S. Y. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. P. 128.
8. Wang Yingkang, Li Xuan, Hsu S. L. // Acta Polymerica Sinica. 1989. № 3. P. 322.
9. Козлова Т. В., Вдовина С. В., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 831.
10. Жарков В. В., Копусов Л. И., Козлова Т. В. // Пласт. массы. 1981. № 12. С. 41.
11. Козлова Т. В., Жарков В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 2. С. 303.
12. Жарков В. В. // Синтез и физикохимия полимеров. 1977. Вып. 21. С. 71.

13. Боярчук Ю. М., Раппопорт А. Я., Никитин В. Н., Апухтина Н. П. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 778.
 14. Козлова Т. В., Жарков В. В. // Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1976. С. 51.
 15. Козлова Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Владимир: ВНИИСС, 1967. 168 с.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»,
Владимир

Поступила в редакцию
27.08.91

V. V. Zharkov, A. G. Strikovskii, T. Ye. Verteletskaya

**DESCRIPTION OF THE SCHEME OF ASSOCIATION
OF URETHANE GROUPS IN ELASTIC POLYESTERURETHANES
BASING ON ANALYSIS OF THE OUTLINE
OF THE ABSORPTION BAND AMIDE I**

S u m m a r y

On the base of analysis of the outline of the absorption band Amide I in IR-spectra of elastic polyesterurethanes on the base of polyoxypropylene glycol, polyoxytetramethylene glycol and diphenylmethane diisocyanate the scheme of association of urethane groups is proposed. The Amide I band is shown to include five particular components at 1740, 1730, 1725, 1713 and 1702 cm^{-1} frequencies. These bands are assigned to urethane groups included into associates of various types.

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. И. Л. Однокрова, Ю. В. Жердев, Ю. В. Зеленев
ТЕРМООБРАБОТКА, СТРУКТУРА И ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ПА-6,6

Получены соотношения, определяющие вязкоупругое поведение образцов в процессе механической релаксации в зависимости от их степени кристалличности. В результате экспериментальной проверки установлено удовлетворительное соответствие теоретических и опытных кривых.

В результате исследования влияния отжига на свойства полимерных материалов был установлен факт протекания различных структурных перестроек главным образом в частично кристаллических полимерах с различной степенью упорядоченности. Так, при быстром охлаждении из расплава формируются образцы с малоупорядоченной структурой [1, 2]. В процессе дальнейшей термообработки, например при увеличении длительности прогрева таких малоупорядоченных образцов, можно повысить их степень кристалличности. При соблюдении определенных условий отжига [3, 4] достигается заданное соотношение объемов аморфной и кристаллической областей частично кристаллического полимера.

Цель настоящей работы – разработка метода прогнозирования вязкоупругого поведения частично кристаллического полимера в зависимости от его степени кристалличности.

Будем рассматривать частично кристаллический полимер как двухкомпонентный композит с изотропной матрицей. Из экспериментов известно, что при изменении степени кристалличности s модуль упругости ПА изменяется линейно [2], поэтому для определения эффективного модуля упругости можно использовать подход Фойгта. При этом [5]

$$h_{ijkl} = C_{ijkl}^1 (1 - s) + C_{ijkl}^2 s, \quad (1)$$

где C_{ijkl}^m ($m = 1, 2$) — тензор модулей упругости m -го компонента композита. При