ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) 34 *1992* *№ 11*

УДК 541.64 : 543.422.4

© 1992 г. С. В. Григорьева, Л. М. Кузнецова, Л. И. Маклаков

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ УРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ

Изучены длинноволновые ИК-спектры поглощения (50–400 $см^{-1}$) серии низкомолекулярных уретанов и литьевых полиуретанов. Проведена эмпирическая интерпретация спектров и с помощью низкотемпературных исследований установлена область собственных колебаний водородной связи.

Полиуретаны и низкомолекулярные уретановые соединения весьма широко изучены методами спектроскопии в средней ИК-области [1]. Однако практически отсутствуют работы, касающиеся исследований этих объектов в длинноволновой ИК-области, хотя именно в ней должны проявляться собственные колебания водородных связей, имеющих значительное влияние на свойства уретановых систем.

Низкочастотная ИК-спектроскопия полимеров имеет свою специфику [2, 3], определяющуюся теми типами колебаний, которые могут проявляться в данной области. Это скелетные и торсионные колебания цепей полимеров, колебания кристаллических решеток, низкочастотные «дыхательные» колебания спиральных полимеров и собственные колебания водородных связей. Детальная интерпретация спектров в длинноволновой ИК-области обычно сложна, поскольку для этого необходимо знать строение пространственной кристаллической ячейки, что возможно лишь для сравнительно простых по химическому строению полимеров. В последнем случае проводят теоретический расчет нормальных колебаний [4], что позволяет выполнить отнесение полос и дать их полную интерпретацию. Так как работ по исследованию ИК-спектров уретанов в низкочастотной области практически нет, для интерпретации их спектров на первом этапе необходим подход, обычно используемый в таких случаях спектроскопистами — изучение родственных по структуре соединений и выделение полос, связанных с колебаниями определенных химических групп.

В настоящей работе проведено изучение длинноволновых ИК-спектров (50–400 $см^{-1}$) серии модельных уретановых соединений — диуретанов общей формулы

$$R_1{-}OCONH{-}R{-}HNOCO{-}R_2$$

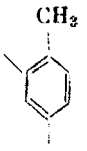
Диуретаны были синтезированы на основе следующих диизоцианатов. 1,6-Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), $R=(-CH_2-)_6$

$$R_1=R_2=CH_3 \quad (1)$$

$$R_1=CH_3,\ R_2=n\text{-}C_4H_9 \quad (2)$$

$$R_1=CH_3,\ R_2=n\text{-}C_{10}H_{21} \quad (3)$$

$$R_1=R_2=CH_2{-}\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}{-}CH_2 \quad (4)$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

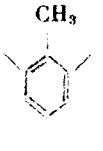
2,4-Толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ), R = 

$R_1=R_2=CD_3$ (5)

$R_1=R_2=C_2H_5$ (6)

$R_1=R_2=n\text{-}C_4H_9$ (7)

$R_1=R_2=CH_2-CH-CH_2$ (8)



2,6-Толуилендиизоцианат (2,6-ТДИ), R =

$R_1=R_2=CH_3$ (9)

Большинство указанных диуретанов являются кристаллическими. В работах [5, 6] проведено изучение этих соединений методами рентгенографии, ДТА, ИК-спектроскопии средней области. В работе [7] представлены ИК-спектры в области 200—500 $см^{-1}$ для соединений 1, 4, 6 и 9.

Съемку спектров в длинноволновой ИК-области (50—400 $см^{-1}$) проводили на двулучевом спектрометре FIS-3 фирмы «Hitachi». Образцы, температура плавления которых выше 130° (1, 2, 3, 5 и 9), были запрессованы в полиэтиленовых дисках. Образцы 7, 8 приготовлены в виде суспензии в вазелиновом масле; соединение 4 получено выпариванием из раствора в ДМФА, образец 6 — кристаллизовали из расплава. Спектры при низкой температуре снимали в криостате с охлаждением жидким азотом. Температура образца, измеряемая термопарой медь — константан, составляла —140°. Так как образцы прессовали в дисках из ПЭ или наносили на пластину из ПЭ, в спектрах присутствует полоса в области 70 $см^{-1}$, относящаяся к решетчатым колебаниям ПЭ и смещающаяся при понижении температуры в высокочастотную область. Разрывы в приведенных спектрах связаны со сменой дифракционных решеток в приборе.

Полученные спектры и полосы поглощения представлены на рис. 1 и в таблице. Видно, что с некоторой стабильностью во всех соединениях наблюдаются полосы поглощения в областях 110—114, 122—132, 140—170, 180—230, 270—290, 306—340 и 360—375 $см^{-1}$. Так как единственной группой, содержащейся во всех соединениях, является уретановая, логично связать наблюдаемые полосы с колебаниями именно этой группы. В низкочастотной области спектра следует ожидать проявления двух типов внутримолекулярных колебаний — деформаций остова уретанового фрагмента и торсионных колебаний. Согласно расчетам частот нормальных колебаний метил-N-метилкарбамата [8, 9] и этилкарбамата [7], к скелетным колебаниям уретановой группы отнесены наблюдаемые полосы в области 360 и 250 $см^{-1}$. В молекуле диуретана 1 расчет [10] предсказывает большее число скелетных колебаний, к которым отнесены полосы 331 $см^{-1}$ (ИК-спектры), 360, 250, 198, 161 и 90 $см^{-1}$ (спектры комбинационного рассеяния). Исходя из этого можно считать, что области поглощения 360—375, 306—340, 250—290 $см^{-1}$ связаны со скелетными колебаниями уретановой группы. По данным работы [11], в последнем диапазоне волновых чисел лежат и торсионные колебания метиленовых групп $(-CH_2-)_6$. Это подтверждается и нашими данными, поскольку во всех диуретанах на основе ГМДИ имеются полосы 250—270 $см^{-1}$. Низкочастотные колебания в области 200, 150 и 125 $см^{-1}$, а также наблюдаемые в некоторых диуретанах полосы в области 115 и 90 $см^{-1}$ интерпретировать сложнее, так как,

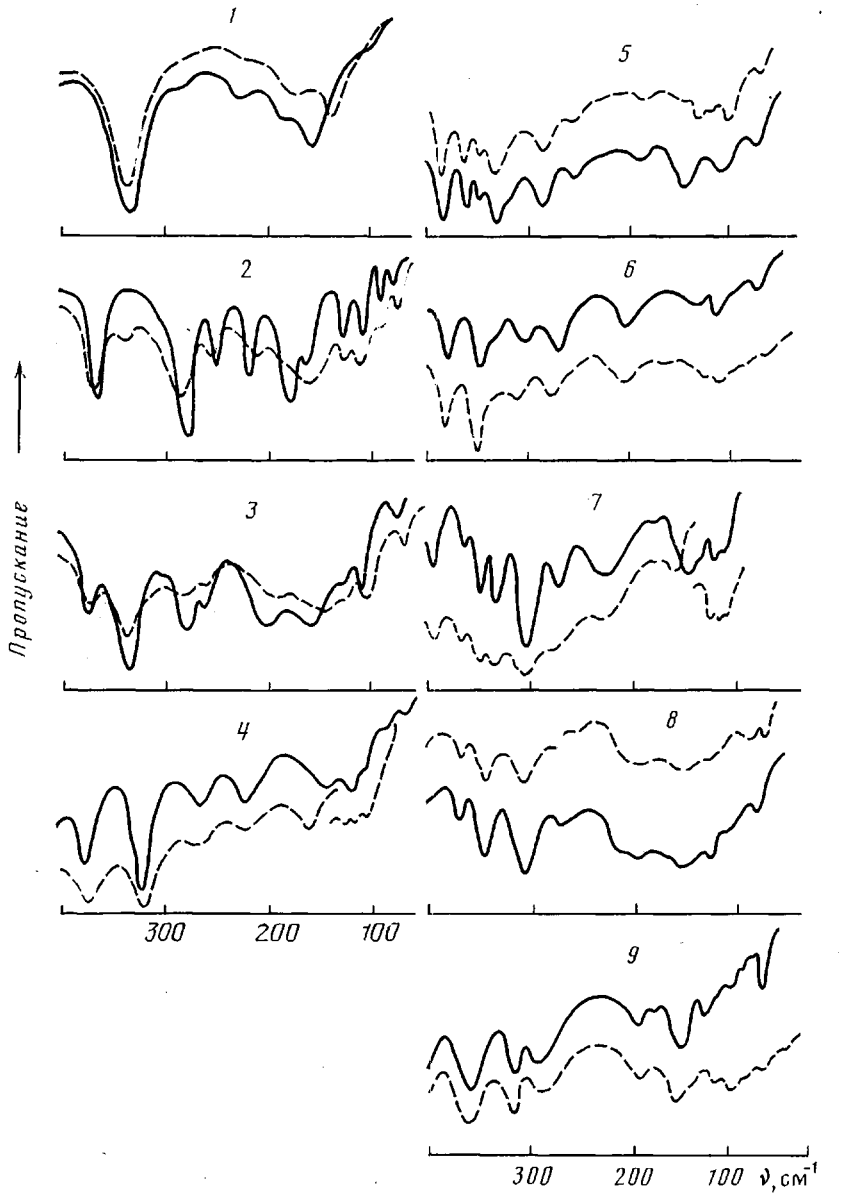


Рис. 1. ИК-спектры поглощения диуретана 1–9 соответственно в области 50–400 $см^{-1}$, полученные при −140° (сплошные кривые) и при комнатной температуре (штриховые)

согласно расчетам, они могут быть обусловлены как торсионными [7] и скелетными [8], так и смешанными колебаниями разного типа [4]. Поэтому отнесение указанных полос, приведенное в таблице, является предварительным, и окончательные выводы можно будет сделать только после проведения детального расчета нормальных колебаний.

Дополнительно следует отметить особенности в спектрах некоторых соединений. Так, в диуретане 1 нет полосы в области 360–375 и 250 $см^{-1}$. Согласно расчетам изолированной плоской молекулы диуретана 1, эти колебания разрешены лишь в спектрах комбинационного рассеяния, где сим-

Полосы, наблюдаемые в диуретанах в дальней ИК-области

Характерные полосы ($см^{-1}$) для диуретанов									Отнесение *
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	86						89		τ(OCONH)
102 (—)	109 (108)	108 (111)	108 (—)	104 (110)	110 (110)	110 (—)	108 сл (108)	104 (111)	ν(NH...O)
— —	— 125	— 125	117 128	— 126	118 (124)	116 126	— 124	— 122(134)	τ, δ(OCONH)
135, 170 (155, 178)	160 (161, 178)	145 (170)	161 (150)	136, 150 (146)	167, 130 (140)	160 (150)	154 (154)	158 (158)	ν(NH...O) τ, δ(OCONH)
215	214	195	226	188	210	228	200	193	τ(OCONH)
— —	250 283	267 285	266 —	257 286	— 276	— 278	262 —	— 290	$\tau(CH_2)_6$ δ(OCONH)
330	340	330	319	334	313	307 336	308	316	δ(OCONH)
—	—	—	—	347	350	350	348	—	бензольное кольцо
—	368	375	374	363 385	383	368 395	370	360	бензольное кольцо, эпоксицикл, δ(OCONH)
1692	1682	1684	1675 1710	1685 1710	1690	1695 1705	1690 1730	1695 1720	Амид I
3340	3328	3328	3330	3250	3280	3275	3270 3340	3245	$\nu_{связ}$ (NH)

Примечание. Волновые числа приведены для комнатной температуры. В скобках — частоты тех полос, которые сместились при понижении температуры (−140°). Дополнительно представлены данные в области валентных колебаний NH и Амид I.

* ν — валентные, δ — деформационные, τ — торсионные колебания.

метрия элементарной ячейки, по-видимому, не нарушает правил отбора. И действительно, в спектре комбинационного рассеяния [10] эти колебания четко проявляются. Возможно, отсутствие полосы 280 $см^{-1}$ в диуретане 4 обусловлено аналогичными причинами. В диуретанах, синтезированных на основе ТДИ, должны проявляться полосы, связанные с колебаниями бензольного кольца. Исходя из наших спектров, к поглощению бензольных колец можно отнести полосы в области 350 и 380 $см^{-1}$, так как они, как правило, проявляются в этих образцах. Известно, что в спектрах моно- [12] и дизамещенных бензола [13] наблюдается поглощение в указанной области. К сожалению, данных по тризамещенным бензола в нашем распоряжении нет. В спектрах эпоксиуретановых соединений 4 и 8 можно ожидать появления полос, связанных с колебаниями эпоксидного кольца, так как в снятых нами спектрах эпихлоргидрина и эпоксидной смолы ЭД-22 в области 370 $см^{-1}$ имеется довольно сильное поглощение. В спектрах соединений 4 и 8 в этой области наблюдаются полосы, которые отнесены нами к поглощению уретановой группы и бензольных колец. Возможно, здесь имеется наложение полос колебаний разного типа. В изучаемую область спектра попадают и торсионные колебания концевых групп $-CH_3$, $-C_2H_5$ и $-C_4H_9$ некоторых диуретанов, но судя по спектрам предельных углеводородов [14], они, как правило, не наблюдаются.

Рассмотрим вопрос о проявлении собственных колебаний межмолекулярных водородных связей в изучаемых соединениях. Колебания такого типа обычно лежат в области 100—200 $см^{-1}$ [15]. Одним из признаков, позволяющим идентифицировать такие колебания, является высокочастотный сдвиг соответствующих полос при понижении температуры. Из сравнения спектров, снятых при 25° и —140° и представленных на рис. 1, видно, что основные изменения действительно происходят в области ниже 200 $см^{-1}$. В работе [11] при исследовании полиуретана, синтезированного на основе двух ароматических диизоцианатов, показано, что собственные колебания межмолекулярных водородных связей проявляются около 100 $см^{-1}$. Картина, наблюдаемая в диуретанах в этой области, сложна вследствие наложения полос и судить о поведении полос поглощения при изменении температуры в ряде случаев трудно. Как видно из таблицы, в диуретанах полоса 100 $см^{-1}$ проявляется практически всегда, но однозначное смещение в высокочастотную сторону при понижении температуры установлено лишь для диуретанов 3 и 5.

В изученных соединениях есть еще одна область, где в спектрах наблюдаются существенные изменения с понижением температуры — 130—180 $см^{-1}$. Особенно ярко выражены смещения полос в диуретанах на основе ГМДИ. В диуретане 1 две полосы 135 и 170 $см^{-1}$ смещаются к 155 и 178 $см^{-1}$, в соединении 2 происходит расщепление полосы 160 $см^{-1}$ на две компоненты — 161 и 178 $см^{-1}$, в диуретане 3 полоса 145 $см^{-1}$ сдвигается к 170 $см^{-1}$. В спектре диуретана 4 в этой области тоже есть изменения, но картина, по-видимому, усложняется другими факторами, так как при понижении температуры полоса 160 $см^{-1}$ смещается в низкочастотную сторону. Можно предположить, что область 130—180 $см^{-1}$ также обусловлена колебаниями межуретановой водородной связи. Вероятно, она имеет структуру, отличающуюся от той, которая проявляется на частоте в области 100 $см^{-1}$. Область 130—180 $см^{-1}$ больше характерна для диуретанов на основе алифатического диизоцианата, а 100 $см^{-1}$ — для соединений на основе ароматических диизоцианатов.

Некоторым подтверждением существования различных типов водородных связей в этих двух случаях является то, что частоты валентных колебаний групп NH лежат в разных областях: в диуретанах на основе ТДИ — в области 3245—3280 $см^{-1}$ (исключение составляет диуретан 8, где

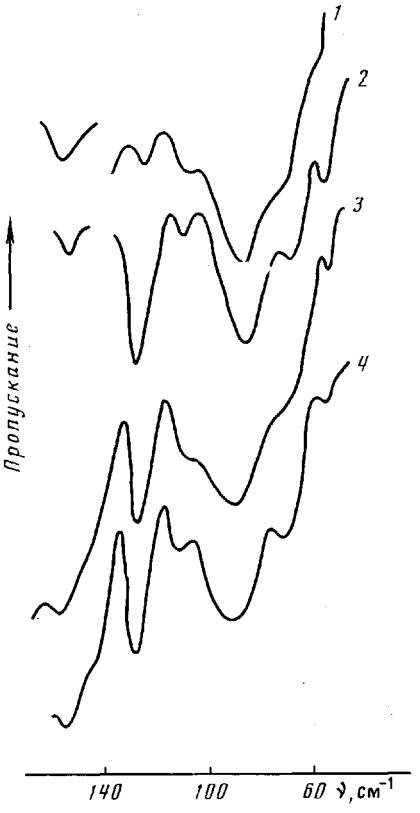


Рис. 2. ИК-спектры поглощения литьевых полиуретанов, полученных взаимодействием олигоэтиленгликольадипината с дифенилметандиизоцианатом при NCO : OH=1,5 : 1 (*1*), 3 : 1 (*2*), а также на основе олигоэтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом при соотношении NCO : OH=3 : 1 (*3*) и 5 : 1 (*4*)

наблюдается две полосы), в диуретанах на основе ГМДИ — в области 3328—3340 $см^{-1}$ (таблица). Картина проявления водородных связей в далекой ИК-области сложна и, в частности, непонятны причины проявления не одной, а двух смещающихся полос в диуретанах на основе ГМДИ. Нет какой-либо корреляции (кроме отмеченной выше) между частотами собственных валентных колебаний Н-связи в области 105 $см^{-1}$ (или 140—180 $см^{-1}$) и частотам валентных колебаний, связанных с группами NH и C=O в области 3330 и 1690 $см^{-1}$, поскольку последние в некоторых случаях проявляются в виде одиночных полос, в других — в виде дублетов.

Полученные результаты по ИК-спектрам диуретанов в дальней области применимы к интерпретации спектров полиуретановых систем. В работе [16] изучены литьевые полиуретаны, полученные взаимодействием олигоэтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом и дифенилметандиизоцианатом в присутствии оснований Манниха при соотношении NCO : OH от 1,25 : 1 до 7 : 1. В таких полиуретановых сетках имеется система водородных связей, и интересно сравнить спектры модельных уретанов и полиуретанов в далекой области. Спектры, снятые с пленок серии полиуретанов в области 50—200 $см^{-1}$ (данные по высокочастотной области приведены в работе [16]), проявляют удивительную стабильность картины поглощения (рис. 2). Она практически не зависит от природы ароматического диизоцианата, не зависит и от отношения NCO : OH. Четко проявляются полосы 152, 126, 105, 85, 68 и 52 $см^{-1}$. Первые три полосы поглощения постоянно наблюдаются в изученных диуретанах; полоса 85 $см^{-1}$, имеющая несимметричную форму, иногда разрешается на более узкие полосы 92 и 85 $см^{-1}$. Несколько неожиданным является четкое и стабильное проявление сильной полосы 85 $см^{-1}$, которая характерна только для

диуретанов 2 и 8 в виде слабой полосы. Очень слабое поглощение при 52 $см^{-1}$ в низкомолекулярных уретанах не наблюдалось вообще.

Таким образом, представленные данные по изучению ИК-спектров в дальней области позволили провести их эмпирическую интерпретацию и установить область собственных колебаний водородных связей в уретановых системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ватулев В. Н., Лапий С. В., Керча Ю. Ю.* Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев, 1987. 188 с.
2. *Frank W. F. X., Leute U.* // Infrared and Millimeter Waves. 1983. V. 8. № 1. P. 51.
3. *Rabolt J. F.* // Infrared and Millimeter Waves. 1984. V. 12. № 2. P. 43.
4. *Abe Y., Krimm S.* // Biopolymers. 1972. V. 11. № 9. P. 1817.
5. *Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. № 3. С. 461.
6. *Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б., Маклаков Л. И., Синайский А. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1713.
7. *Алексеев В. В., Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Фурер В. Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 6. С. 1046.
8. *Маклаков Л. И., Фурер В. Л., Фурер А. Л., Жихарева Н. А., Алексеев В. В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 2. С. 270.
9. *Randhawa H. S., Rao K. G., Rao C. N. R.* // Spectrochim. Acta A. 1974. V. 30. № 10. P. 1915.
10. *Маклаков Л. И., Фурер В. Л., Алексеев В. В. Фурер А. Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 4. С. 691.
11. *Shen D. J., Pollak S. K., Hsu S. L.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2564.
12. *Wyss H. R., Werder R. G., Gunthard H. S.* // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. № 4. P. 573.
13. *Green J. H. S.* // Spectrochim. Acta. A. 1970. V. 26. № 7. P. 1503.
14. *Schachtschneider J. H., Snyder R. G.* // Spectrochim. Acta. 1963. V. 19. № 1. P. 117.
15. *Jakobsen R. J., Brasch J. W., Mikawa Y.* // Appl. Spectrosc. 1968. V. 23. № 6. P. 641.
16. *Жихарева Н. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 288.

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию 01.06.91

УДК 541(515+64) : 542.952

© 1992 г. **В. И. Колегов, М. И. Храмушина, И. Н. Юдина**

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Методом ГПХ изучена радикальная полимеризация диаллилизофталата в массе и в растворе в бензоле и диметакрилата этиленгликоля в толуоле. Установлено, что степень полимеризации линейного полимера и характер ММР форполимера диаллилизофталата практически не зависят от методов полимеризации, но при этом изменяются конверсия гелеобразования и количество линейного полимера. Использование CCl_4 в качестве реакционной среды резко повышает конверсию гелеобразования и скорость полимеризации, понижает длину линейных макромолекул, но не изменяет характерные размеры разветвленных макромолекул. При полимеризации диметакрилата этиленгликоля хроматограммы форполимера имеют такой же полимодальный характер с теми же характерными размерами. Приведены значения конверсии гелеобразования ди- и триаллильных соединений, мономеров, содержащих аллильную и (мет)акрилатные группы, диметакрилата этиленгликоля, оценены конверсии, ниже которых образуется преимущественно линейный полимер. Определены средние ММ и параметры разветвленности в процессе полимеризации диаллилизофталата и диметакрилата этиленгликоля.

Ранее методом ГПХ изучали полимеризацию соединений, содержащих две и три аллильные связи, а также производных с одной аллильной и одной (мет)акрилатной группой [1–4]. В настоящей работе изложены ре-