

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 10, с. 1697–1700

УДК 541.64:532.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ УРЕТАНОВЫХ ГРУПП В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИБУТАДИЕНУРЕТАНА

© 1997 г. В. И. Карманов, В. В. Терешатов

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 27.01.97 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены закономерности образования водородных связей в концентрированных растворах полибутадиенуретана в четыреххлористом углероде, пентадекане, трансформаторном масле и диоктилсебацинате, использующихся в качестве пластификаторов. Определено содержание ассоциированных уретановых групп в зависимости от концентрации низкомолекулярного компонента. Полученные результаты коррелируют с изменением механических свойств эластомеров с водородными связями при их набухании в неполярных и малополярных жидкостях и могут быть использованы для предсказания этих свойств.

Межмолекулярные взаимодействия в ПУ и прежде всего водородные связи во многом предопределяют механические характеристики композиционных материалов на их основе [1–3]. В зависимости от типа и концентрации пластификатора возможны различные изменения сетки физических связей в ПУ: уменьшение содержания, ослабление и разрыв старых Н-связей и образование новых между молекулами полимера и низкомолекулярного компонента. Существует большое число работ [4], в которых рассматриваются различные проявления водородных связей в спектрах и влияние последних на структуру и свойства ПУ. Вместе с тем отдельные проблемы специфических взаимодействий в композиционных ПУ-материалах почти не изучены. Особенно это касается концентрированных растворов ПУ в низкомолекулярных жидкостях. При формировании низкомодульных высокоэластичных ПУ, в частности, необходимы данные по водородным связям в реальном диапазоне концентраций пластификаторов.

В настоящей работе рассмотрена возможность расчета концентрации ассоциированных уретановых групп в растворах некоторых низкомолекулярных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил жидкий полибутадиенуретан (ПБУ) с $M \sim 2.5 \times 10^3$, полученный

путем обработки при температуре 60°C *n*-бутанолом промышленного преполимера СКУ-ДФ-2 с концевыми группами NCO. Для обеспечения полной конверсии групп NCO спирт брали в пятикратном избытке, который затем отгоняли под вакуумом до исчезновения в спектре олигомера полос поглощения групп OH и NCO.

Полученная модель соответствует полибутадиенуретану, в котором степень микрофазного разделения уретановых и олигодиеновых сегментов незначительна (менее 10%), например полиуретану, полученному путем отверждения олигобутадиендиола преполимером с концевыми группами NCO.

В качестве низкомолекулярного компонента (НМК) использовали четыреххлористый углерод, пентадекан, трансформаторное масло и диоктилсебацинат (ДОС). Для изучения зависимости содержания водородных связей от концентрации НМК были приготовлены смеси с массовым соотношением ПБУ : НМК = 8 : 2, 6 : 4 и 4 : 6.

Основным видом водородных связей в изучаемых системах является связь между N–H и карбонильной группой. Для определения содержания Н-связей исследовали область поглощения протонодонорных групп. Образование водородной связи характеризуется некоторыми общими изменениями в спектре поглощения протонодонорной группы: полоса смещается в длинноволновую

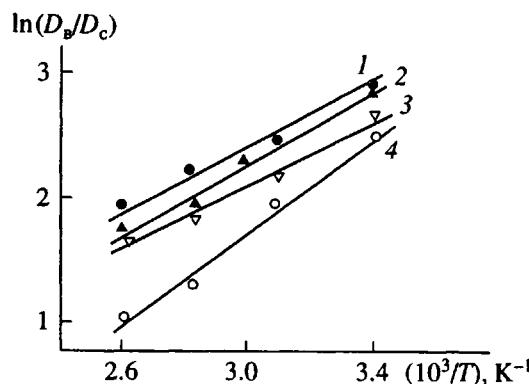


Рис. 1. Зависимость $\ln(D_b/D_c)$ от $1/T$: 1 – чистый ПБУ; 2 – ПБУ : пентадекан = 6 : 4; 3 – ПБУ : CCl_4 = 8 : 2; 4 – ПБУ : трансформаторное масло = 4 : 6.

область, возрастают ее полуширина и интенсивность. Проще всего фиксируется сдвиг полосы поглощения. Однако, как отмечено в работе [5], наиболее характерное проявление водородных связей – аномальное увеличение интенсивности. Спектры регистрировали по стандартной методике на спектрометре "Specord M-80". Для температурных измерений использовали специально сконструированную кювету, обеспечивающую точность установки температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. В области поглощения групп NH наблюдаются две полосы, соответствующие колебаниям свободной ($v_c = 3445 \text{ см}^{-1}$) и возмущенной Н-связью ($v_b = 3330 \text{ см}^{-1}$), причем максимум поглощения последней соответствует ассоциации групп N-H и C=O [4, 6]. Поскольку полуширины v_c и v_b существенно отличаются, при изучении концентрационных изменений водородных связей целесообразно использование интегральных интенсивностей. Последние рассчитывали по предложенной ранее методике [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При определении концентрации ассоциированных уретановых групп с использованием закона Бугера–Ламберта–Бера, связывающего оптическую плотность полосы поглощения D и концентрацию c , требуется постоянство коэффициентов поглощения ϵ_c и ϵ_b при различном содержании низкомолекулярного компонента. Ранее нами были исследованы водородные связи в аналогичных системах [6]. При этом с использованием методики Hartman и др. [7] было показано, что коэффициенты поглощения сложным образом зависят от концентрации НМК, ни для одной из исследованных систем не наблюдалось линейной зависимости между D_c и D_b .

Рассмотрим возможности оценки концентрации ассоциированных уретановых групп, когда в

зависимости от содержания НМК изменяется одновременно количество водородно-связанных групп и коэффициенты поглощения соответствующих полос. Поскольку уретановые группы, принадлежащие одной и той же и разным молекулам ПБУ, не различимы с точки зрения образования Н-связей, при измерении термодинамических параметров следует рассматривать мономолекулярное равновесие $A \rightleftharpoons B$, где A соответствует свободной группе NH, а B – связанной [8].

Если $K = [B] : [A]$ – константа равновесия, измеряемая по интенсивности полос v_c и v_b , то

$$K = c_b/c_c = D_b \epsilon_c / D_c \epsilon_b \quad (1)$$

и с учетом уравнения Вант-Гоффа

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (2)$$

из выражений (1) и (2) получаем

$$\ln(D_b/D_c) = -\Delta H/RT + \Delta S/R + \ln \epsilon_b/\epsilon_c \quad (3)$$

Анализируя температурную зависимость величины $\ln(D_b/D_c)$, можно определить энталпию образования водородной связи при условии независимости двух последних членов уравнения (3) от температуры. Действительно, такое условие для исследованных систем выполняется. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости $\ln(D_b/D_c)$ от обратной температуры в чистом ПБУ и в некоторых растворах. Погрешность определения ΔH не превышала 10%. Следует подчеркнуть, что при увеличении температуры наблюдается лишь перераспределение интенсивностей полос v_c и v_b без изменения положения максимума. При этом контуры полос остаются симметричными, что подтверждает предположение о мономолекулярности равновесия.

Для дальнейшего расчета содержания связанных групп NH использовали известное эмпирическое соотношение Иогансена [5]

$$-\Delta H = 0.69 \Delta A^{1/2}, \quad (4)$$

связывающее приращения энталпии ΔH (кДж/моль) и квадратного корня из интегральной интенсивности $\Delta A^{1/2}$ ($10^2 \text{ л}^{1/2}/\text{см моль}^{1/2}$) ИК-полосы при образовании Н-связи.

Интегральные интенсивности полос, рассчитанные по методике [6] с учетом вклада, вносимого плечами полос, превышают значения интенсивностей, найденные обычными методами типа планиметрирования, в ~1.2 раза. Поэтому в дальнейших расчетах коэффициент в выражении (4) был соответственно скорректирован.

Комбинируя уравнение баланса масс и соотношения (4), получим систему уравнений

$$\begin{aligned} -\Delta H &= 0.59((D_b/c_b l)^{1/2} - (D_c/c_c l)^{1/2}) \\ c_b + c_c &= c \end{aligned} \quad (5)$$

Исходные данные и значения концентрации связанных групп NH при различном содержании ПБУ

Смесь	Состав	ϕ	D_H	D_c	$-\Delta H$, кДж/моль	c^*	n
			см^{-1}				
ПБУ	—	1	420	22	11.3	0.90	—
ПБУ : CCl ₄	8 : 2	0.87	230	18	9.9	0.86	0.34
	6 : 4	0.71	220	21	10.0	0.80	
	4 : 6	0.53	240	27	10.9	0.74	
ПБУ : пентадекан	8 : 2	0.77	400	24	12.5	0.84	0.33
	6 : 4	0.56	210	15	12.5	0.75	
	4 : 6	0.36	220	22	13.5	0.64	
ПБУ : трансформаторное масло	8 : 2	0.79	240	17	11.4	0.83	0.51
	6 : 4	0.59	240	24	13.5	0.72	
	4 : 6	0.39	160	25	15.6	0.55	
ПБУ : ДОС	8 : 2	0.79	270	19	10.4	0.87	—
	6 : 4	0.59	228	14	12.5	0.83	
	4 : 6	0.39	113	13	7.3	0.82	

Приводя второе уравнение к единичной массе и вводя обозначение $c_b/c = c^*$, из системы (5) получим конечное уравнение для расчета относительного содержания связанных групп NH

$$-\Delta H(c)^{1/2}/0.59 = (D_b/c^*)^{1/2} - (D_c/(1 - c^*))^{1/2} \quad (6)$$

В таблице приведены объемные доли полимера ϕ , интегральные интенсивности D , энталпии образования ΔH , найденные из уравнения Вант-Гоффа, и соответствующие относительные концентрации c^* групп NH, возмущенных водородной связью.

При последующей обработке полученных результатов оказалось, что зависимость концентрации водородных связей в ПБУ от объемной доли ПБУ описывается степенной функцией $c^* = \phi^n$. Для определения показателя степени n (приведены в последнем столбце таблицы) представим указанные зависимости в логарифмических координатах (рис. 2). Значения для четыреххлористого углерода и пентадекана совпадают в пределах погрешности эксперимента. Более быстрое убывание Н-связей при растворении в трансформаторном масле, видимо, обусловлено присутствием в нем некоторого количества соединений с бензольными кольцами и двойными связями. Для ДОС отсутствует явная зависимость содержания водородных связей от объемной доли ПБУ, что отражает факт наличия в молекуле ДОС протонаакцепторных групп С—O. Поскольку дипольный момент молекулы четыреххлористого углерода равен нулю, можно считать, что прямая 3 представляет собой нижнюю границу изменения концентрации водородных связей в ПБУ при растворении в НМК. Как показано в работе [2], бо-

льее резкое уменьшение концентрации водородных связей при пластификации трансформаторным маслом по сравнению с пентадеканом приводит к большей чувствительности механических свойств ПБУ к типу пластификатора, в данном случае к их ухудшению. Аналогичный характер имеет зависимость эффективной концентрации эластически активных цепей, обусловленных водородными связями. Результаты работы [2] качественно коррелируют с данными об изменении концентрации водородных связей, полученными с использованием метода ИК-спектроскопии. Следовательно, предложенный в настоящей работе подход может быть использован для предсказания тенденции изменения механических

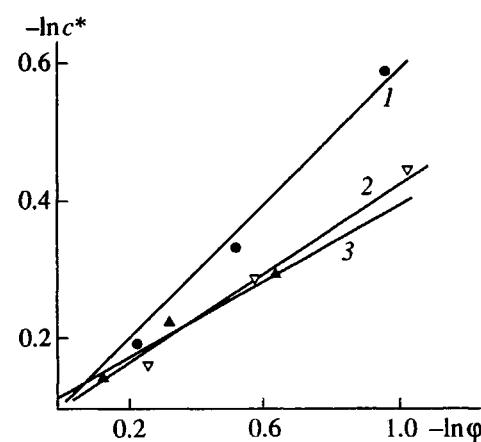


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации ассоциированных уретановых групп от логарифма объемной доли полимера: 1 – трансформаторное масло, 2 – пентадекан, 3 – CCl₄.

свойств эластомеров с водородными связями при набухании последних в неполярных и малополярных жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rutkowska M., Kwiatkowski A. // J. Polym. Sci., Symp. 1975. № 53. P. 141.
2. Терешатов В.В., Сеничев В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 848.
3. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989. С. 143.
4. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987. С. 188.
5. Иогансен А.В. // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
6. Карманов В.И., Терешатов В.В., Балашова М.И. // Сб. научн. тр. Уральского Отделения АН СССР "Физикохимия полимерных смесей". Свердловск, 1990. С. 24.
7. Hartman K.O., Carlson G.L., Witkowski R.E., Fateley W.G. // Spectrochim. Acta. A. 1968. V. 24. № 2. P. 157.
8. Денисов Г.С., Тарасова Л.И., Терушкин Б.С. // Молекулярная спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1986. Вып. 7. С. 151.

Determination of the Content of Associated Urethane Groups in Concentrated Poly(butadieneurethane) Solutions

V. I. Karmanov and V. V. Tereshatov

*Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia*

Abstract—The formation of hydrogen bonds in concentrated poly(butadieneurethane) solutions in carbon tetrachloride, pentadecane, transformer oil, and dioctyl sebacate, that are used as plasticizers, was studied by the IR spectroscopy. The content of associated urethane groups was determined at various concentrations of a low-molecular-weight component. The results obtained correlate with variations in the mechanical properties of elastomers on their swelling in polar or weakly polar liquids and can be used for the prediction of these properties.