

УДК 541.64:543.42

## ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ

© 2002 г. Ю. В. Савельев, В. А. Храновский, Е. Р. Ахрапович

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.04.2002 г.  
Принята в печать 25.04.2002 г.

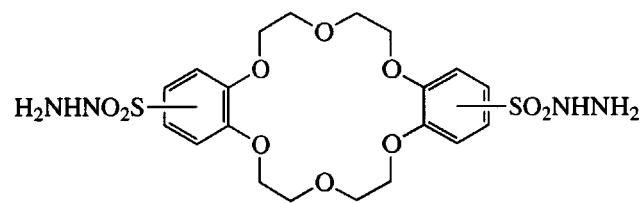
Исследована структура новых полиуретанов на основе (макро)гетероциклических соединений, связь инверсии дихроизма полос в инфракрасных спектрах полиуретанов с ориентационными явлениями и механизмом деформации образцов с различным уровнем надмолекулярной организации полиуретанов. Сравнительный анализ ИК-спектров пропускания и спектров, полученных методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения, а также данных поляризационных измерений при деформации пленочных образцов свидетельствует о различиях в надмолекулярной организации изученных полимеров.

Полиуретаны на основе производных краун-эфиров совмещают в себе свойства, присущие традиционным полиуретанам и макрогетероциклическим соединениям и характеризуются высокими физико-механическими показателями, способностью к комплексообразованию с катионами металлов, физиологической активностью и отсутствием токсикологического действия [1, 2]. Удлинение макроцепи краун-эфиродержащими дигидразидами является эффективным методом регулирования степени микрофазового распределения и физико-химических свойств полимеров [3, 4]. Согласно классическим представлениям [5], химическую и стерическую структуру полиуретанов, как и ее взаимосвязь со свойствами, позволяет определить ИК-спектроскопия. Важную информацию относительно характера молекулярной организации полимеров можно также получить исследуя ориентацию специфических сегментов цепи в сложных многофазных полимерных системах [6], например сегментированные блок-сополимеры, каковыми являются полиуретаны на основе производных краун-эфиров и некоторых гетероциклических соединений [3, 4].

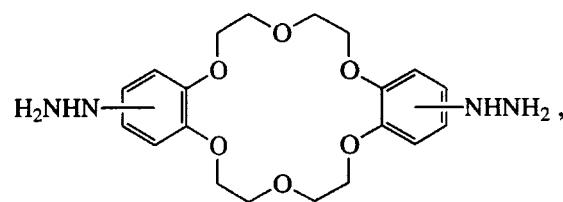
В настоящей работе исследована структура макроцепи полиуретанов, связь инверсии дихроизма полос в ИК-спектрах полиуретанов с ориентационными явлениями и механизмом деформа-

ции образцов с различным уровнем надмолекулярной организации полиуретанов на основе (макро)гетероциклических соединений.

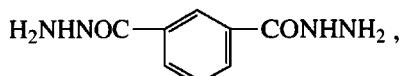
Полиуретаны получали по двустадийной методике [7]. Для синтеза использовали 4,4'-дифенилметандиизоцианат, олигоокситетиленгликоль ( $M = 1000$ ), а также дигидразид дисульфонилдibenzo-18-краун-6 (ДГСБ-18-К-6)



диаминодибензо-18-краун-6 (ДАБ-18-К-6)



дигидразид изофталевой кислоты (ДГИФК)

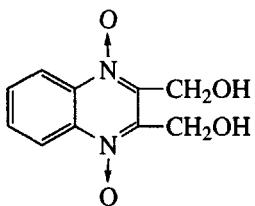


E-mail: yusav@i.kiev.ua (Савельев Юрий Васильевич).

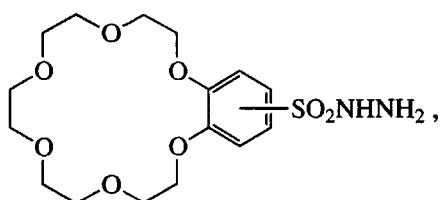
## Состав и физико-механические характеристики синтезированных полиуретанов

Образец	Удлинитель (концевая группа) цепи	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$[\eta]$ , мл/г
ПУ-1	ДГСБ-18-К-6	12.5	260	0.28
ПУ-2	ДГСБ-18-К-6 : (ГСБ-18-К-6) = 1 : (0.25)	10.0	280	0.22
ПУ-3	ДГСБ-18-К-6 : ДГИФК = 1 : 1	18.4	295	0.27
ПУ-4	ДГСБ-18-К-6 : ДГИФК : (ГСБ-18-К-6) = 1 : 1 : (0.5)	13.8	365	0.41
ПУ-5	ДГСБ-18-К-6 : ДГИФК : (ГСБ-18-К-6) = 1 : 1 : (1)	10.9	325	0.27
ПУ-6	ДГСБ-18-К-6 : ДГИФК : ООХ : (ГСБ-18-К-6) = 1 : 0.1 : 0.1 : (0.01)	20.3	450	0.56
ПУ-7	ДГИФК : ООХ = 1 : 1	18.3	365	0.89
ПУ-8	ДГИФК : ООХ = 5 : 1	23.0	375	0.72
ПУ-9	ДГИФК : ООХ : (АБСТ) = 6 : 1 : (0.75)	21.0	325	1.38
ПУ-10	ДАДБ-18-К-6	35.5	380	0.33

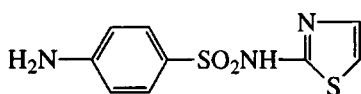
1,4-ди-N-оксид-2,3-бис-(оксиметил)хиноксалин  
**(ООХ)**



в качестве удлинителей макроцепи и гидразид сульфонилбензо-18-краун-6 (**ГСБ-18-К-6**)



2-(*n*-амино-бензолсульфамидо)тиазол (**АБСТ**)



для формирования концевых звеньев. Состав и физико-механические характеристики синтезированных полиуретанов приведены в таблице.

Полимерные образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде пленок толщиной 10 мкм из растворов ДМФА на тефлоновых подложках с последующим высушиванием при 60°C до полного

удаления растворителя. ИК-спектры записывали на спектрометре UR-10 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. Также применяли МНПВО с использованием элемента из Ge = 45°, N = 14 (призма – трапеция KRS-5, N = 21, φ = 450).

Данные ИК-спектроскопии позволяют подтвердить структуру полученных полиуретанов. В ИК-спектрах образцов ПУ-1, ПУ-3, ПУ-4, ПУ-5, ПУ-7, ПУ-8 отмечены полосы поглощения, характерные для валентных (3280–3320 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1538–1555 см<sup>-1</sup>) колебаний групп NH. В области 1230–1248 см<sup>-1</sup> отмечены валентные колебания групп C–O–C, полосы 1720–1740 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям свободных групп C=O [8]. В ИК-спектрах полимеров на основе ДГСБ-18-К-6 (ПУ-1) и ДАБ-18-К-6 (ПУ-10) наблюдаются существенные различия в области ниже 1500 см<sup>-1</sup>. Полосы 1170 и 1340 см<sup>-1</sup> в спектре ПУ-1 относятся к колебаниям группы SO<sub>2</sub>. В области деформационных колебаний группы CH<sub>2</sub> (1400–1500 см<sup>-1</sup>) в спектрах обоих образцов наблюдаются полосы 1420 и 1480 см<sup>-1</sup>, однако характер распределения интенсивностей между ними существенно отличается. В этой области проявляются деформационные колебания группы CH<sub>2</sub> как полиэфирных фрагментов, так и краун-эфирного цикла, что соответствует литературным данным [9]. С изменением конформации цикла, возможно, и связаны расхождения в интенсивности указанных полос поглощения. Характер колеба-

ний полиэфирных фрагментов и уретановых групп для обоих образцов идентичен. Различия в области 1000 и 1300  $\text{cm}^{-1}$  могут быть обусловлены изменением природы заместителя в бензольном кольце.

Интересно, что поглощение в области связанных групп C=O (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) значительно увеличивается в ИК-спектрах с поверхности пленок, полученных по методу МНПВО. Если сравнить интенсивность полос поглощения для образцов ПУ-1, ПУ-2, ПУ-6, ПУ-9, ПУ-10, то она возрастает от ПУ-1 до ПУ-6 (для ПУ-6 она максимальна) и уменьшается в случае ПУ-10. Иными словами, концентрация связанных групп CO на поверхности максимальна для ПУ-6 и минимальна для ПУ-10, значит, надмолекулярная организация всех исследуемых полимеров различна. Необходимо отметить, что полоса поглощения, характерная для симметричных колебаний группы SO<sub>2</sub> (1160  $\text{cm}^{-1}$ ), которая присутствует в спектре пропускания, наблюдается и в спектрах МНПВО, т.е. краун-эфирные фрагменты находятся как в объеме полимера, так и на его поверхности. Исходя из интенсивности полос, распределение этих фрагментов равномерное.

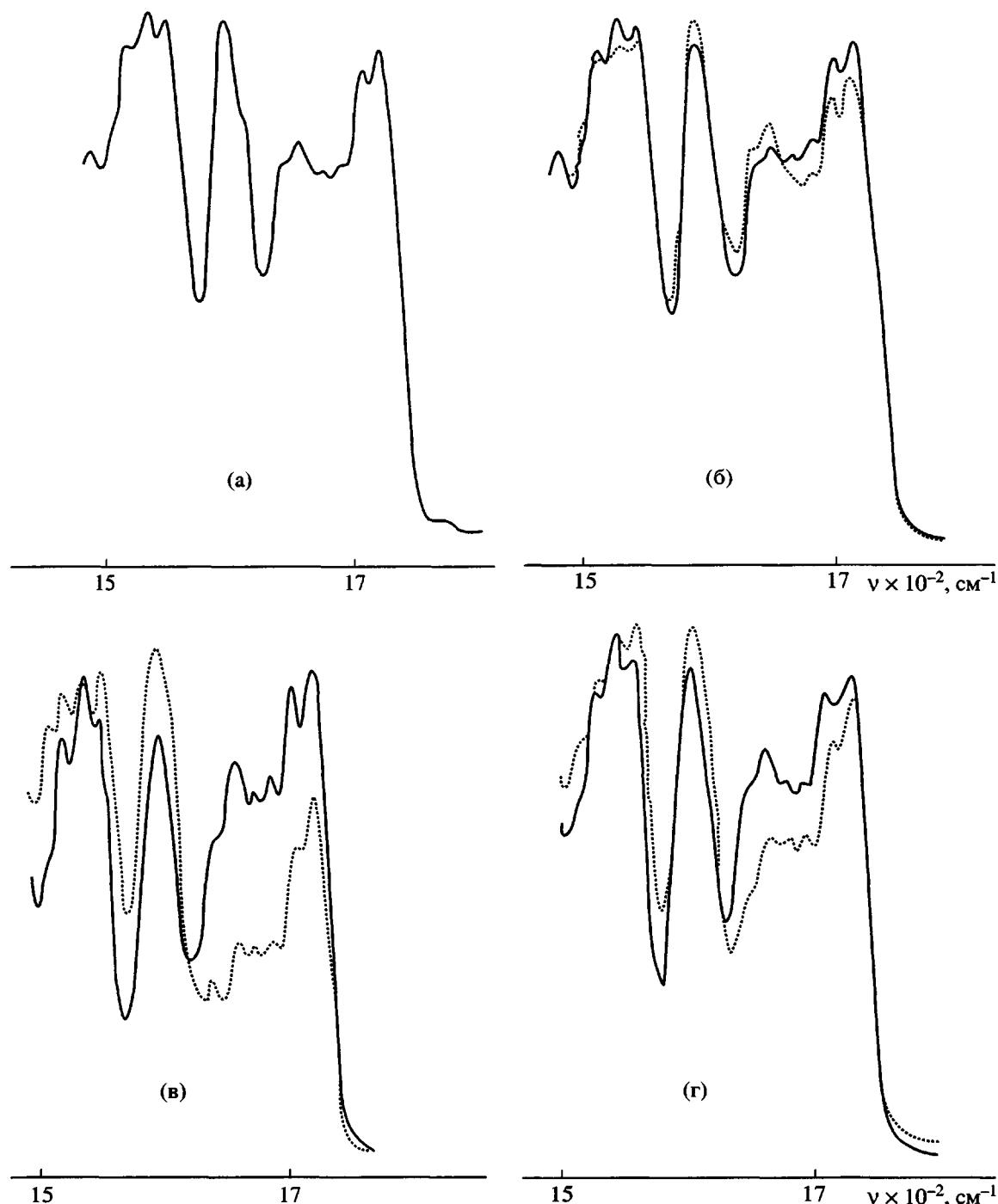
Рассмотрим результаты поляризационных измерений при деформации пленочных образцов. ИК-спектры поглощения образца ПУ-9 для пленки с разной степенью одноосного удлинения представлены на рис. 1. В спектре исходной недеформированной пленки наблюдаются полосы карбонильного поглощения 1730, 1710, 1690, 1680, 1665, 1650  $\text{cm}^{-1}$  и полосы деформационных NH-колебаний 1555, 1540, 1525 и 1510  $\text{cm}^{-1}$ . В спектре пленки, удлиненной на 50%, полосы 1555, 1540 и 1525  $\text{cm}^{-1}$  имеют перпендикулярный дихроизм, полоса 1600  $\text{cm}^{-1}$  (поглощение бензольного кольца) параллельная, карбонильные полосы 1730, 1710, 1690 и 1680  $\text{cm}^{-1}$  перпендикулярны, а полосы 1665 и 1650  $\text{cm}^{-1}$  параллельные. Картина радикально изменяется при удлинении пленки до 350% (рис. 1в). Полосы колебаний группы NH становятся параллельными, полоса 1600  $\text{cm}^{-1}$  параллельная, а все карбонильные полосы перпендикулярны. После релаксации через 5 суток “отпущеная” пленка имеет остаточное удлинение около 40%, а полосы поглощения в ее спектре (рис. 1г) характеризуются тем же дихроизмом, но меньшего размера.

Как видно, инверсия ИК-дихроизма наблюдается только для некоторых полос поглощения од-

ной и той же химической природы (группы NH или C=O). Детально этот эффект был исследован раньше для большого количества образцов блок-сополиуретанов [8], где была установлена его природа. Наши исследованиями подтвержден аналогичный характер инверсии ИК-дихроизма.

Все обсуждаемые полосы поглощения (рис. 1) относятся к колебаниям в жестком сегменте. При деформации образца домены из жестких блоков сначала ориентируются как целое, и в спектре наблюдается ориентация моментов переходов определенных колебаний, т.е. ориентация различных групп относительно направления вытяжки. В зависимости от конформации жесткого блока при его продольной ориентации эти группы (уретановые, семикарбазидные, бензольные кольца) проявляют присущее им расположение. При достижении определенной внешней нагрузки стеклообразный домен деформируется не за счет изменения расстояния между блоками (что приводит к его разрушению), а вследствие изменения конформации жестких блоков. В таком случае в ИК-спектре происходит переориентация некоторых групп, тогда как остальные будут характеризоваться продольной ориентацией.

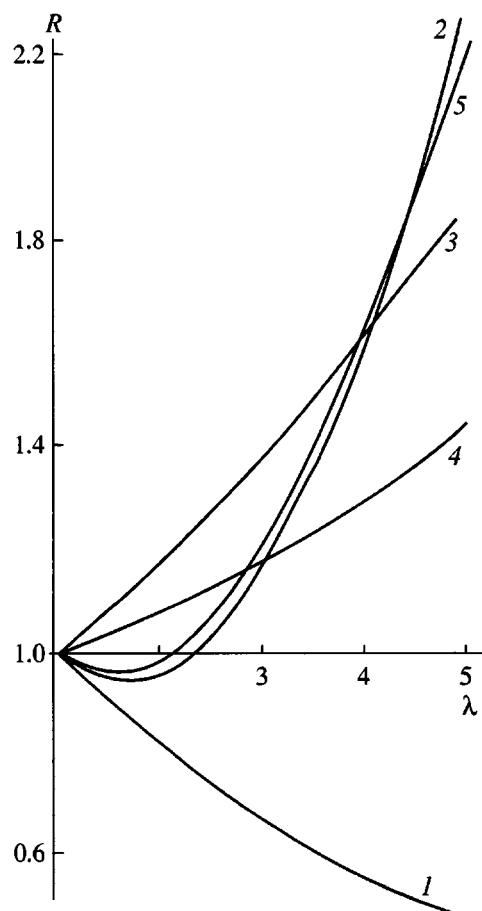
Поведение ИК-дихроизма  $R$  в зависимости от относительного удлинения  $\lambda$  образца ПУ-1 для некоторых полос поглощения представлено на рис. 2. Поведение их дихроизма указывает на то, что метиленовые фрагменты гибкого сегмента (2870  $\text{cm}^{-1}$ ), бензольного кольца (1600  $\text{cm}^{-1}$ ) и уретановых групп (1730  $\text{cm}^{-1}$ ) ориентируются вдоль направления вытяжки, а семикарбазидные (3300, 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) сначала преимущественно поперек, а после удлинения на ~60% – вдоль. В отрелаксированном образце после снятия нагрузки жесткоблочные домены остаются деформированными, поскольку конформация жесткого блока не возвращается к исходной [8]. Она фиксируется барьерами внутреннего вращения, размер которых находится в пределах 20.9–62.7 кДж, и водородными связями. Размер деформированности доменаечен. Поскольку домены играют роль узлов пространственной сетки, остаточная деформация физической сетки обуславливает остаточное удлинение образца и остаточную ориентацию жестких блоков (рис. 1). Гибкие же блоки в таком случае возвращаются к исходному конформационному состоянию, и полоса 2870  $\text{cm}^{-1}$  не показывает дихроизма.



**Рис. 1.** ИК-спектры поглощения образца ПУ-9: а – исходный недеформированный образец, б – пленка, одноосно удлиненная на 50%, в – удлинение на 350%, г – пленка, “отпущенная” после 5 суток. Остаточное удлинение 40%. Сплошные линии – перпендикулярная поляризация ИК-излучения по отношению к направлению вытяжки, штриховые – параллельная поляризация.

Для образца ПУ-10, в составе жесткого блока которого находится краун-эфирный фрагмент с боковыми мочевинными группами, полоса поглощения которых ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) также показывает ин-

версию дихроизма в области удлинения 50–70%. Поэтому жесткий блок данного блок-сополиуретана изменяет конформацию при одноосевой деформации образца. Последнее согласуется с данными



**Рис. 2.** Поведение ИК-дихроизма полос поглощения 1600 (1), 1665 (2), 1730 (3), 2870 (4) и 3300  $\text{cm}^{-1}$  (5) при одноосной деформации образца ПУ-1.

ДСК и рентгенографии [1, 3], которые подтверждают, что у сегментированных ПУ образуются различные типы жестких блоков, смена которых случайна. Это и находит проявление в различной

плотности упаковки жестких блоков в доменах и в существенной дисперсии размеров последних, что и влияет на характер ИК-дихроизма.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р., Веселов В.Я. // Докл. НАН Украины. 1995. № 8. С. 122.
2. Савельев Ю.В. // Докл. НАН Украины. 1997. № 11. С. 147.
3. Savelyev Yu.V., Akhranovich E.R., Grekov A.P., Privalko E.G., Korskanov V.V., Shtompel V.I., Privalko V.P., Pissis P., Kanapitsas A. // Polymer. 1998. V. 39. № 15. P. 3425.
4. Савельев Ю.В., Ахранович Е.Р., Штомпель В.И., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 534.
5. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
6. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987.
7. Савельев Ю.В., Греков А.П., Веселов В.Я., Ахранович О.Р. Пат. 15147A Украина. 1997.
8. Храновский В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987.
9. Якишин В.В., Царенко Н.А., Жукова Н.Г., Ласкорин Б.Н. // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 1. С. 77.

## Poly(urethanes) Based on Crown Ether Derivatives: Study of Spectral Effects

Yu. V. Savel'ev, V. A. Khranovskii, and E. R. Akhranovich

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Abstract**—The structure of new poly(urethanes) based on (macro)heterocyclic compounds and the relation between the inversion of IR dichroism of poly(urethanes) and the orientational phenomena and the mechanism of deformation of poly(urethanes) differing in the level of supramolecular organization were studied. The comparative examination of transmission IR spectra and multiple attenuated total reflectance IR spectra combined with the results of polarization measurements under deformation of film samples provides evidence that the studied polymers feature different supramolecular organizations.