

УДК 678.664/665+678.84:544.022

В.Г. Серов, В.И. Литвяков, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕЖУЗЛОВОЙ ЦЕПИ НА СИСТЕМУ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ МОЧЕВИННЫЕ И УРЕТАНОВЫЕ ГРУППЫ

Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследовано влияние химического состава межузлового фрагмента на систему водородных связей в уретан(мочевинных) органо-неорганических гибридах. Путем математической обработки их ИК-спектров программой Fituk (с) количественно оценен вклад различных типов ассоциатов в комплексные максимумы поглощения структурных групп, участвующих в образовании водородных связей. Обнаружена взаимосвязь между температурами начала термоокислительной деструкции исследованных полимеров и степенью ассоциации уретановых фрагментов.

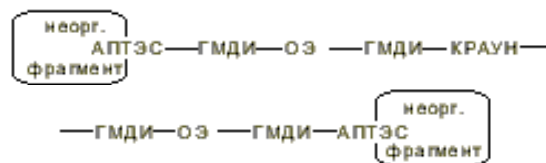
Высокая реакционная способность изоцианатов [1] предопределяет их активное использование при создании полимерных материалов. Исследование органических полимеров блочного типа уретановой, мочевиной и уретан-мочевиной природы [2] показали, что сегрегация “мягкого” и “жесткого” сегментов в обособленные области посредством формирования сетки водородных связей [3] является фактором, определяющим свойства получаемых материалов.

Донором протонов при образовании водородных связей полиуретанов, полимочевин и полиуретанмочевин является N–H-группа уретанового (–NHCOO–) или мочевиного (–NHCONH–) фрагментов, а в роли акцептора могут быть: карбонильный кислород уретановых или мочевиновых фрагментов, карбонильные группы сложноэфирных фрагментов или атомы кислорода простой эфирной связи (–C–O–C–). В полиуретанмочевинах водородные связи, образованные мочевиными группами по сравнению с их уретановыми аналогами, являются более прочными, а увеличение молекулярной массы олигоэфирного фрагмента приводит к уменьшению степени самоассоциации уретановых групп [3].

Гибридные органо-неорганические полимеры (ГОНП), обладающие комплексом ценных свойств (повышенная термостойкость [6], устойчивость к действию растворителей [7], высокая оптическая прозрачность [8] и т.д.) могут быть получены с применением реакций уретано- и мочевинообразования [4, 5]. Применение метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) при исследовании таких ГОНП дает возможность оценить влияние водородных связей на особенности их структуры [9].

Цель работы заключалась в исследовании особенностей образования водородных связей сетчатыми ГОНП уретанмочевиной природы методом ИК-спектроскопии.

ГОНП с краунсодержащим органическим фрагментом, находящимся между узлами трехмерной силоксановой сетки, получали золь–гель методом на основе предварительно синтезированных прекурсоров [5]:



где КРАУН — краунэфирный фрагмент; ГМДИ — остаток гексаметилендиизоцианата; ОЭ — олигоэфирный фрагмент; АПТЭС — остаток аминопилтриэтоксисилана, формирующий узлы сетки.

Элементарное звено полученных ГОНП содержит в органической составляющей в окружении алифатических фрагментов четыре уретановые и две мочевиновые группы с алифатическими заместителями, а также две мочевиновые группы, каждая из которых окружена с одной стороны алифатическим, с другой — ароматическим фрагментом. Краунэфирная составляющая представлена фрагментом 4,4'(5')-диаминодибензо-18-крауна-6. Исследуемые образцы отличаются составом олигоэфирных фрагментов (ОЭ), определяемым использованными диолами различной молекулярной массы — полиэтиленгликолями (ПЭГ) с ММ = 300, 600, 1000 и политетраметилгликолями (ПФ) с ММ = 1000.

Для исследования влияния олигоэфирной составляющей на степень водородного связывания в полиуретанмочевинных ГОНП синтезирован об-

разец сравнения — ГОНП-М, не содержащий в своем составе олигоэфирных фрагментов. Его органический фрагмент содержит две мочевиные группы в окружении алифатических фрагментов и две мочевиные группы в смешанном (алифатически-ароматическом) окружении.

Образцы готовили в виде тонких пленок толщиной ~10 мк посредством реакционного формирования на поверхности тефлона из раствора прекурсора в диметилформамиде при комнатной температуре ($18 (\pm 1) ^\circ\text{C}$). FTIR-спектры поглощения полученных ГОНМ (16 сканов) регистрировали на спектрометре Tensor FTIR (Bruker) с разрешением 4 см^{-1} в области $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при той же температуре: $18 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. Для расчетов суммарных интенсивностей и количеств ассоциатов использовано соотношение коэффициентов экстинкции (ϵ) для ассоциированных и неассоциированных колебаний Амид 1 $\epsilon_{\text{ассоц}}/\epsilon_{\text{неассоц}}=1.7$ [9]. Стойкость образцов к термоокислительной деградации определяли методом термогравиметрического (ТГ) анализа на дериватографе системы Паулик–Паулик–Ердеи Q-1000 при скорости нагрева $10 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $T_{\text{комн}}\text{--}800 ^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлен спектр ГОНП-ПЭГ600, который демонстрирует сложный контур полос колебаний полосы Амид 1, обусловленный наложением характеристических полос колебаний различных типов ассоциатов. Определение вклада отдельных типов ассоциатов в суммарное поглощение возможно путем компьютерной обработки полученных спектров посредством учета “базовой” линии и разложения сложного контура полос на составляющие — функции Лоренца [9, 10] с привлечением программного пакета свободного доступа Fityk (с) [11]. В качестве “базовой” линии выбрана линия, соединяющая локальные минимумы ν_1 и ν_2 (рис. 1).

Известно [12], что при количественном анали-

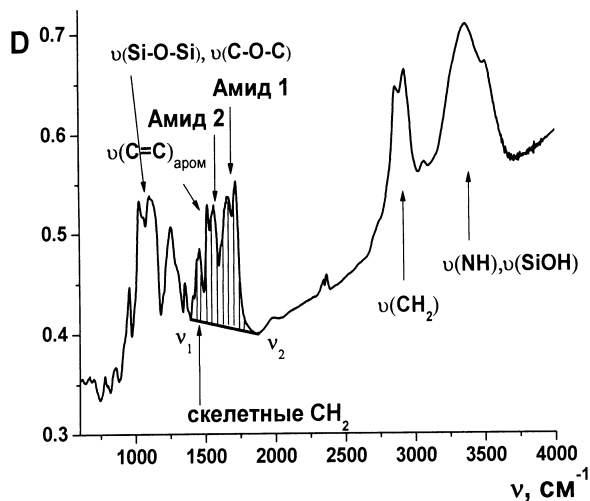


Рис. 1. ИК-спектр ГОНП-ПЭГ600.

зе ИК-спектров необходимо соблюдение закона Ламберта–Бэра ($D=\epsilon cd$, где D — экспериментальная оптическая плотность, ϵ — экстинкция, c — концентрация фрагментов, d — толщина образца).

При исследовании полимерных пленок с целью упрощения методики и устранения необходимости определения d производится нормирование интенсивности по полосе фрагментов известной концентрации. В качестве такой полосы была выбрана полоса колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аром}}$ (с максимумом $\sim 1510 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1). Проверкой корректности выбранных условий анализа ГОНП является идентичность суммарных интенсивностей уретановых и мочевиных групп (при синтезе в идеальных условиях). Данные табл. 1 свидетельствуют о не абсолютном соблюдении этого условия. Однако соотношение сумм интенсивностей уретановых и мочевиных групп для исследованных образцов сходно по величине, что позволяет рассматривать соотношение различных форм ассоциатов как близкое к реальному (табл. 1). Образец ГОНП-ПЭГ-1000 (тонкая пленка) имел соотношение сумм ин-

Т а б л и ц а 1

Суммарные интенсивности уретановых и мочевиных групп ГОНП

Группы	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
Мочевиные	3.218	2.425	2.236	1.930	1.590
Уретановые	2.510	1.604	1.416	1.460	0
Мочевиные/уретановые	1.282	1.512	1.579	1.322	—

тенсивностей, равное 2.36226, что, вероятно, является следствием ориентации фрагментов цепей полимера, поэтому исследование этого образца проводили с дополнительной рандомизацией посредством криогенного измельчения с КВг и последующего прессования в таблетку.

При отнесении характеристических полос колебаний ГОНП использованы результаты спектроскопических исследований ассоциирования карбонильных групп в модельных соединениях [13] для которых исследовано положение максимумов поглощения карбонильной группы в различных условиях. Так, в разбавленном растворе CCl_4 и в растворе тетрагидрофурана карбонильная группа не ассоциирована (для $BuNHCOOBu$ — 1728 и 1726 см^{-1} соответственно; $BuNHCONHBu$ — 1692 и 1695 см^{-1} ; $PhNHCONHBu$ — 1710, 1692 (два пика) и 1710 см^{-1} соответственно). Положение максимума поглощения указанной группы в концентрированном растворе CCl_4 или расплаве соответствует различным ассоциатам с участием карбонильной группы (для $BuNHCOOBu$ как в растворе, так и в расплаве — это характеристические полосы 1712 и 1695 см^{-1} ; для $BuNHCONHBu$ — 1629 и 1640 см^{-1} соответственно; $PhNHCONHBu$ — в CCl_4 не растворяется, 1665 и 1650 см^{-1} — в расплаве).

Т а б л и ц а 2

Интегральные интенсивности характеристических полос поглощения ИК-спектров в области $1590\text{—}1800\text{ см}^{-1}$

Характеристические полосы	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
A_{Mac1}	2.334	1.942	2.231	1.359	1.090
A_{Mac2}	1.663	1.633	0.774	1.000	0.684
$A_{Mэф}$	0.867	0.322	0.468	0.542	0.546
A_{yac1}	0.060	0.022	0.065	0.024	0
A_{yac2}	0.263	1.222	1.235	1.641	0
$A_{yэф}$	2.320	0.872	0.651	0.481	0
$\chi^2 \cdot 10^3$	0.55187	1.75816	2.01875	0.875273	14.9311

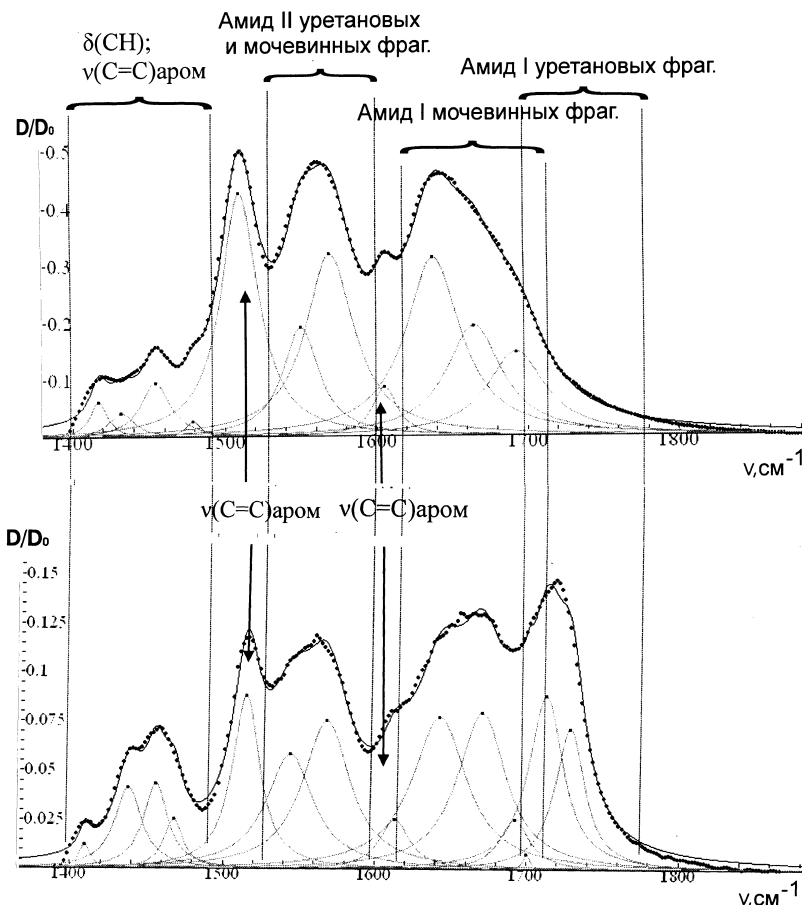
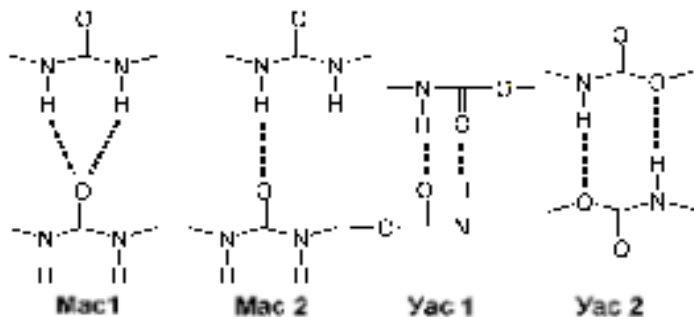


Рис. 2. ИК-спектр комплексных максимумов поглощения и их характеристических составляющих ГОНП-М (а) и ГОНП-ПЭГ600 (б) в области полосы поглощения Амидом I.

На рис. 2 представлены рассчитанные для ГОНП-М и ГОНП-ПЭГ600 контуры полос колебаний и их составляющие — характеристические полосы ассоциатов карбонильных групп, по которым определены их интегральные интенсивности (A) как площади под пиками, которые описываются функцией Лоренца (табл. 2). Контуры довольно полно описывают экспериментальный спектр, что видно по значению среднеквадратичного отклонения (χ^2 , табл. 2). Наличие нескольких полос поглощения, обусловленных колебаниями ассоциированных карбонильных групп, является результатом образования ассоциатов типов [3, 14, 15], представленных на схеме ниже.

Ассоциация мочевинных фрагментов описывается как упорядоченная или разупорядоченная, о чем свидетельствует положение характеристической полосы мочевинного карбонила ($1637\text{—}1644$



cm^{-1} — упорядоченная (Mac1) и $1664\text{—}1673\text{ cm}^{-1}$ — разупорядоченная (Mac2)). Для уретановых самоассоциатов предложены [3] структуры двух типов, их наличие наблюдалось в серии образцов ($1699\text{—}1703\text{ cm}^{-1}$ (Yac1) и $1712\text{—}1716\text{ cm}^{-1}$ (Yac2)). Сдвиг максимума поглощения полосы Амид I ($\nu(\text{C}=\text{O})$ при $1712\text{—}1716\text{ cm}^{-1}$) может быть результатом вклада $\delta(\text{NH})$ [3]. Полосы свободных карбониллов ($\nu(\text{C}=\text{O})$ с максимумами при 1692 cm^{-1} для мочевиных (Мэф) и при 1728 cm^{-1} для уретановых (Уэф) карбониллов) в ГОНС могут свидетельствовать о слабой ассоциации указанных групп, которые, вероятно, находятся в окружении гибко-сегментной матрицы (в переходных областях).

Анализ ИК-спектров поглощения в области $3400\text{—}3450\text{ cm}^{-1}$, где обычно наблюдаются валентные колебания неассоциированных NH-групп [13], свидетельствует об отсутствии таковых в исследованных ГОНП.

Характерной чертой соотношения различных форм ассоциации исследованного ряда ГОНП является рост “свободных” уретановых карбониллов (табл. 3) при уменьшении молекулярной массы ОЭ фрагмента ГОНП. Такие карбонилы, как описано

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные значения количества карбонильных ассоциатов разных типов (в %)

Тип ассоциатов	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
Mac1	42.7	47.1	58.7	41.4	40.3
Mac2	30.4	39.6	20.4	30.5	25.4
Yac1	1.40	0.80	2.70	1.00	—
Yac2	6.20	44.8	51.3	66.1	—
Мэф	26.9	13.3	20.9	28.1	34.3
Уэф	92.4	54.4	46.0	32.9	—

выше, должны входить в состав уретанового фрагмента, ассоциированного с эфирным кислородом. При этом большая часть уретановых самоассоциатов относится к ассоциатам типа Yac2. Аналогичной зависимости в области мочевиных ассоциатов не наблюдается. Однако зависимость количества “свободных” мочевиных карбониллов (по природе ассоциации подобных “свободным” уретановым карбониллам) от молекулярной массы ОЭ фрагмента ГОНП может быть представлена в виде пика с минимумом (ГОНП-ПЭГ600). При этом существенное количество самоассоциатов представлено типом Mac1.

В целом, в исследованном ряде ГОНП с ростом молекулярной массы ОЭ при уменьшении количества “свободных” уретановых карбониллов происходит сначала уменьшение количества “свободных” мочевиных карбониллов, а затем их рост (ГОНП-ПЭГ1000). Такие процессы объясняются влиянием узлов сетчатого полимера, поскольку в полимерах указанной природы свобода расположения межузловых цепочек ограничена трехмерной сеткой, что приводит к уменьшению количества уретановых самоассоциатов в более густой сетке (при снижении молекулярной массы ОЭ), что сопровождается взаимным влиянием ассоциатов разных типов.

Известно, что определяющим фактором термоокислительной устойчивости полимерных материалов является уровень межмолекулярных взаимодействий макроцепей [16]. Сравнение экспериментальных результатов количества типов карбонильных ассоциатов исследованной серии образцов с температурами начала их термодеструкции на воздухе свидетельствует о зависимости исследуемого параметра от степени самоассоциации уретановых фрагментов. Уменьшение количества свободных карбонильных групп уретановых фрагментов до 46 и 32.9 % в ГОНП-ПФ1000 и ГОНП-ПЭГ1000 соответственно сопровождается существенным ростом температуры потери 5 % массы исследованных полимеров: так, ГОНП-ПФ1000 теряет указанную массу при $311\text{ }^\circ\text{C}$, ГОНП-ПЭГ1000 — при $327\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как в ГОНП-ПЭГ300 и ГОНП-ПЭГ600 указанные процессы происходят при 141 и $158\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Анализ структуры исследованных ГОНС показал, что ассоциацию в таких полимерах можно рассматривать по аналогии с линейными полиуретанами с учетом сетчатого строения ГОНП. Уро-

вень ассоциации межузловых цепей ГОНП определяет их стойкость к термоокислительной деструкции. Варьированием состава межузловых цепей достигается регулирование степени их взаимодействия, что сопровождается направленным изменением их структуры (а следовательно, и свойств, в том числе и устойчивости к термоокислительной деструкции).

РЕЗЮМЕ. Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням досліджено вплив хімічного складу міжвузлового фрагменту на систему водневих зв'язків в уретан(сечовинних) органо-неорганічних гібридах. Шляхом комп'ютерної обробки їх ІЧ-спектрів та програми Fityk (с) кількісно оцінено вклад різних типів асоціатив у комплексні максимуми поглинання окремих груп, які приймають участь в утворенні водневих зв'язків. Знайдено взаємозв'язок між температурами початку термоокислювальної деструкції досліджених полімерів та ступенем асоціації уретанових фрагментів.

SUMMARY. The influence of chemical composition of internodal fragment on system of hydrogen bonds in urethane(urea) organo-inorganic hybrids has been studied by FTIR-spectroscopy. Using the Fityk program of FTIR data-processing operation, the contribution of different type associates into complex absorption maxima of structural groups participating in hydrogen bonds formation has been evaluated. Correlation between start temperatures of thermooxidative destruction and degree of association of urethane fragments has been shown.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

1. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.
2. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1979.
3. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1985.
4. Vlasoula Bekiari, Panagiotis Lianos // J. Hazardous Materials. -2007. -**147**, № 1–2. -P. 184–187.
5. Серов В.Г., Литвяков В.И., Перехрест А.И. и др. // Доп. НАН України. -2008. -№ 8. -С. 134–138.
6. Помогайло А.Д. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 60–89.
7. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. // Prog. Polym. Sci. -2007. -**32**, № 3. -P. 352–418.
8. Yuanjing Cui, Minquan Wang, Lujian Chen, Guodong Qian // Dyes and Pigments. -2004. -**62**, № 1. -P 43–47.
9. Rekondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L. // Europ. Polymer J. -2006. -**42**, № 9. -P. 2069–2080.
10. Kumari S., Mishra A.K., Krishna A.V.R., Raju K.V.S.N. // Progress in Organic Coatings. -2007. -**60**, № 1. -P. 54–62.
11. <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>
12. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
13. Козлова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Владимир, 1977.
14. James T. Garrett, Ruijian Xu, Jaedong Cho, James Runt // Polymer. -2003. -**44**, № 9. -P. 2711–2719.
15. Marcos-Fernandez A., Lozano A.E., Gonzalez L., Rodriguez A. // Macromolecules. -1997. -**30**, № 12. -P. 3584–3592.
16. Берлин А.А. // Успехи химии. -1975. -**44**, № 3. -С. 502–530.

Поступила 06.01.2009