

1. Влияние некоторых особенностей строения координационных аддуктов $3d$ -элементов на скорость термоокисления олигодиенов / Г. Н. Марченко, Д. Г. Батыр, Г. А. Сафонов и др.— Координац. химия, 1976, 2, № 5, с. 622—626.
2. Влияние лигандных фрагментов координационных соединений на структуру и процесс старения пропилена / М. Г. Гусейнов, Ж. О. Русташова, С. Г. Мамедов, З. Н. Гусейнова.— Координац. химия, 1978, 4, вып. 11, с. 1635—1638.
3. Natuszak M. S., Frisch K. Thermal degradation of linear polyurethanes and model biscarbanates.— J. Polymer. Sci., 1973, 2, N 3, p. 637—648.
4. Тараканов-Шорих О. Г. Изучение структуры и деструкции полиуретанов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— М., 1968.— 26 с.
5. Некоторые закономерности термоокислительного разложения кремнийсодержащих пленкообразующих полиуретанов / К. В. Запунная, В. П. Кузнецова, С. И. Омельченко, Э. А. Трушина.— Синтез и физико-химия полимеров, 1978, № 22, с. 42—47.
6. Влияние дибутинилдауринатов олова на кинетику термического разложения сшитых полиэфиуретанов / Н. Н. Волкова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, Л. П. Смирнов.— Высокомолекуляр. соединения. Б, 1978, 20, № 11, с. 827—830.
7. Дорожкин В. П., Чеботарева Э. Г. Синтез и свойства металлсодержащих полиуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 20, с. 97—100.
8. Chen, Eng-Liang, Osawa Zenjiro. Study of the degradation of polyurethanes. 1. The effect of various metal acetylacetones on the photodegradation of polyurethanes.— J. Appl. Polymer. Sci., 1975, 19, N 11, p. 2947—2959.
9. Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э. Исследование реакции образования полиуретанов, катализируемой β -дикетонатами меди.— Высокомолекуляр. соединения. А, 1979, 21, № 3, с. 640—645.
10. Broido A. A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analyse date.— J. Polymer. Sci., 1969, 7, pt A-2, p. 1761—1773.
11. Исследование процессов термического разложения β -дикетонатов некоторых переходных металлов / Д. Г. Батыр, Г. Н. Марченко, Х. Ш. Харитон и др.— В кн.: Исследование по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969, с. 24—37.
12. Charles R. G., Pawlikowski M. A. Comparative heat stabilities of some metal acetylacetone.— J. Phys. Chem., 1958, 62, N 4, p. 440—444.
13. Scherzer K., Geiseler G. Über den thermischen Zerfall des Kupferacetylacetonates.— Z. Phys. Chem. (DDR), 1965, 230, N 3/4, S. 275—278.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
17 марта 1982 г.

УДК 541.64:543.422

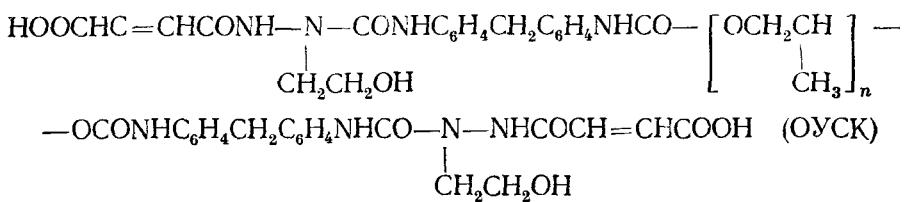
СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОУРЕТАНОВ И ИОНОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, Л. Н. Корсакова, Н. В. Поляцкова,
В. В. Шевченко, В. А. Кузьмина, Г. А. Васильевская

Одним из перспективных направлений химии высокомолекулярных соединений является получение полимерных материалов с использованием реакционноспособных олигомеров. Среди подобных олигомерных систем видное место должны занять реакционноспособные уретановые олигомеры, содержащие в своем составе ионогенные группы. Наличие таких групп позволяет значительно расширить пределы регулирования степени и характера межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, направленно варьировать свойства олигомеров, а также полимеров на их основе.

В данной работе исследована структура карбоксилсодержащих олигоуретанов и иономеров на их основе. Эти олигоуретаны являются исходными продуктами при получении водных дисперсий анионоактивных полиуретанов. Иономеры отличаются от неиономеров не только интенсивностью, но и механизмом межмолекулярных взаимодействий. Поэтому целью настоящих исследований было также сравнить природу межмолекулярных взаимодействий в олигоуретанах с карбоксильными и солевыми группами, изучить природу спектральных эффектов, сопровождающих введение в систему ионогенных групп.

Объектами исследования служили карбоксилсодержащие олигоуретансемикарбазиды общей формулы



(*п* принимает значение около 18, процент карбоксильных групп составляет 4,26, м. м. по данным эбуллиоскопии 1935).

Калиевую соль олигоуретандисемикарбазида получали обработкой ОУСК этанольным раствором KOH, взятым в количестве, достаточном для полной нейтрализации карбоксильных групп, с последующим удалением растворителя при 60°.

Структура исследуемых олигомеров микрогетерогенна, что обусловлено сегрегацией гибких блоков от жестких полярных: на малоугловых дифрактограммах

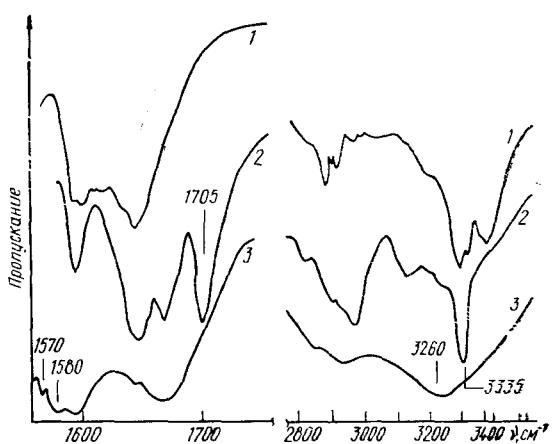
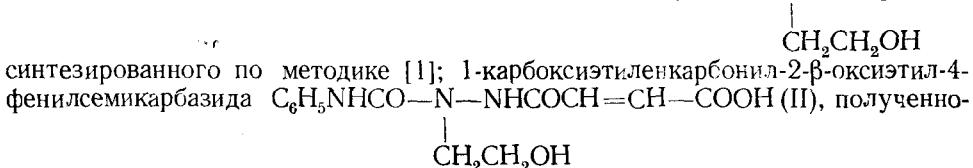


Рис. 1. Сравнение спектров трех модельных соединений в области характеристических полос поглощения.

($\text{Cu}K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) этих олигомеров наблюдаются максимумы интенсивности, свидетельствующие о существовании в образцах чередующихся областей с различной электронной плотностью с периодичностью $\sim 70 \text{ \AA}$ — для неиономеров (максимум слабой интенсивности) и $\sim 100 \text{ \AA}$ — для иономеров.

О природе сил межмолекулярных взаимодействий судили по ИК-спектрам. Метод ИК-спектроскопии был использован также для подтверждения строения этих соединений. Спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в области $1400-1800 \text{ см}^{-1}$ и $2000-3600 \text{ см}^{-1}$, скорость записи 64 и $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, щелевая программа — 4 . Образцы для исследования получали из 5% -ных дисперсий в хлороформе путем осаждения на пластиинки КВг.

С целью установления характерных полос поглощения для концевых функциональных групп были сняты спектры следующих модельных соединений: 2-(β -оксиэтил)-4-фенилсемикарбазида $C_6H_5NHCO-N-NH_2$ (I),



го взаимодействием эквимолярных количеств седиfения (1) и малеинового ангидрида. Температура плавления 171—172°. Найдено, %: C 53,53; H 5,27 N 14,21. $C_8H_{15}N_3O_5$. Вычислено, %: C 53,24; H 5,15; N 14,32.

Калиевая соль соединения (II) получена путем нейтрализации карбоксильных групп спиртовым раствором KOH. Найдено, %: K 11,66. Вычислено, %: K 11,8. Температура плавления 92—95° (III).

Спектры модельных соединений, записанные в запрессовке с КВг, приведены на рис. 1. Из сравнения спектров трех соединений видно,

что самые характерные изменения при замене концевых групп наблюдаются в области $1500-1800 \text{ см}^{-1}$. Так, в спектре соединения (II) появляется полоса с $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$, характеризующая валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп. При солеобразовании водород карбоксильной группы заменяется металлом, исчезает полоса с $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$ и появляются полосы с $\nu=1570$ и 1580 см^{-1} (спектр 3), характеризующие асимметричное валентное колебание карбоксилат-иона [2, 3]. То, что асимметричное валентное колебание представлено не одной поло-

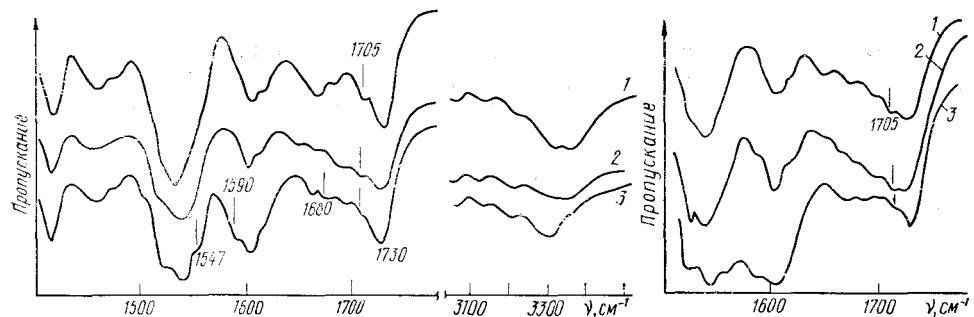


Рис. 2. ИК-спектры олигоуретанов: 1 — с концевыми семикарбазидными группами; 2 — карбоксильными; 3 — солевыми.

Рис. 3. ИК-спектры пропускания олигоуретанов: 1 — в кислотной форме; 2, 3 — внейтрализованной на 50 и 100 % соответственно.

сой, обусловлено, по-видимому, различным состоянием солевых групп [4, 5].

Подобные, хотя и не так ярко выраженные изменения (из-за наложения на поглощение CO карбоксильных групп поглощения карбонилами уретановой группировки) наблюдаются и для олигомерных соединений (рис. 2). В спектре соединения с концевыми семикарбазидными группами (спектр 1) четко выражены полосы с $\nu=1730$ и 1705 см^{-1} , которые обычно связывают с валентными колебаниями свободных и участвующих в образовании водородных связей карбонилов уретановой группировки. В спектре соединений с концевыми карбоксильными группами интенсивность полосы с $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$ увеличивается, так как на поглощение $\text{C}=\text{O}$ уретановых групп накладывается поглощение $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп. При солеобразовании интенсивность полосы с $\nu=1705 \text{ см}^{-1}$ снова уменьшается, и в спектре соли появляется полоса при 1590 см^{-1} с плечом 1580 см^{-1} , характеризующая асимметричное валентное колебание карбоксилат-иона.

Как и в случае катионсодержащих полиуретановых иономеров [6, 7], в анионсодержащих иономерах, которыми являются исследуемые олигоуретаны, тоже наблюдаются изменения в области валентных колебаний NH -групп при переходе от карбоксилсодержащей формы олигоуретана к солевой. В спектре соли частота валентных колебаний NH всегда ниже, чем в спектре кислоты. Кроме того, наблюдаются изменения и в области деформационных колебаний NH -групп: наряду с полосой 1540 см^{-1} в спектре солевой формы появляется полоса с $\nu=1547 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1, 2). Эти данные свидетельствуют о том, что замена водорода карбоксильной группы металлом, то есть введение в олигоуретан ионогенных групп, приводит к изменениям существующей в системе сетки водородных связей. Сдвиг ν_{NH} в низкочастотную область, появление полосы деформационных колебаний NH в высокочастотной области можно связать с усилением существующих водородных связей. Но изменения в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ гидразидных групп (область $1640-1680 \text{ см}^{-1}$), а именно, появление полосы с $\nu=1680 \text{ см}^{-1}$ в спектре иономера (рис. 2), говорит о перестройке системы существующих водородных связей. Наблюдаемые спектральные сдвиги ν_{NH} , δ_{NH} , ν_{CO} связаны, по-видимому, с появле-

нием в системе какого-то другого типа водородных связей с участием протона группы NH. Акцептором протона может выступать анион ионной пары COO-·Me⁺.

Такое предположение можно высказать на основании исследования частично нейтрализованных карбоксилсодержащих сополимеров [8—10], свойства которых, согласно [8—10], определяются суперпозицией влияний ионных взаимодействий и водородных связей между кислотными группами. Авторы [9] показали, что в образцах, нейтрализованных на 50—60 %, независимо от природы катиона 20 % общего количества COOH-групп образуют комплексы типа COO-...HOOC. В спектре таких образцов наблюдается широкая полоса около 1700 см⁻¹, которая состоит из перекрывающихся полос νCO ассоциатов кислотных звеньев и νCO звеньев кислоты, образующих водородные связи с анионом COO-.

При сравнении спектров олигоуретанов с карбоксильными концевыми группами, нейтрализованных на 50 %, со спектрами олигоуретанов с концевыми кислотными и солевыми группами в области 1700 см⁻¹ было замечено, что интенсивность полосы с ν=1705 см⁻¹ при неполной нейтрализации больше, чем в образце с концевыми кислотными группами. Это, вероятно, можно связать с образованием комплексов типа COO-...HOOC в исследуемых нами образцах при неполной нейтрализации (рис. 3). Но даже при полной нейтрализации карбоксильных групп в исследуемых олигомерах есть уретановые, гидразидные, OH-группы, протоны которых могут вступать в водородную связь с COO-. Поэтому не исключено, что особенности структуры таких иономеров во многом обусловлены конкуренцией между различными типами межмолекулярных взаимодействий, среди которых существенную роль могут играть ионные взаимодействия, а также связи между анионом ионной пары и протоном группы NH.

1. Шевченко В. В., Греков А. П., Васильевская Г. А. Полиурелены и полиуретанурелены на основе алкилгидразинов и их производных.—В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев : Наук. думка, 1971, вып. 8, с. 54—57.
2. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.—М. : Мир, 1965.—207 с.
3. Шевченко Л. Л. Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных.—Успехи химии, 1963, 32, вып. 4, с. 457—469.
4. Андреева Е. Д., Боярчук Ю. М. Влияние химического строения иономеров на агрегацию солевых групп.—Высокомолекуляр. соединения. Б, 1976, № 3, 18, с. 179—181.
5. Андреева Е. Д., Никитин В. Н., Боярчук Ю. М. Спектроскопическое исследование агрегации солевых групп в иономерах.—Высокомолекуляр. соединения. Б, 1975, 17, № 10, с. 773—775.
6. Исследование влияния ионогенных групп на систему водородных связей в сегментированных полиуретанах / С. В. Лаптий, А. Г. Яковенко, В. Н. Ватулов и др.—Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 2, с. 54—57.
7. Изучение природы спектральных эффектов, сопровождающих введение ионогенных групп в цепь сегментированных полиуретанов / С. В. Лаптий, В. Н. Ватулов, Ю. Ю. Керча и др.—Высокомолекуляр. соединения. Б, 1981, 23, № 10, с. 760—764.
8. Исследование кинетики сорбции паров растворителей иономерами на основе сополимера стирола и акриловой кислоты / Л. М. Калюжная, А. Н. Красовский, Ю. Н. Панов и др.—Высокомолекуляр. соединения. А, 1975, 17, № 5, с. 993—998.
9. Внутрицептные взаимодействия в растворах дифильных сополимеров в кислотной и солевой формах / А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский и др.—Высокомолекуляр. соединения. А, 1975, 17, № 2, с. 275—280.
10. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. Влияние водородных связей и ионных взаимодействий на свойства карбоксилсодержащих сополимеров и иономеров на их основе.—Успехи химии, 1979, 48, вып. 4, с. 722—748.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила
22 февраля 1982 г.