

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
БОРСОДЕРЖАЩИХ УРЕТАНОВЫХ И АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

<sup>1</sup> Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им.ениА.Н. Севченко Белорусского государственного университета»,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Методами ИК спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов (в приближении DFT) исследованы полиуретановые и алкилрезорцин-формальдегидные композиты с борной кислотой. На основе анализа экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов структуры и спектров модельных соединений сделан вывод об особенностях формирования надмолекулярной структуры полимерных композитов. При этом в случае алкилрезорцинового полимера наиболее вероятно формирование разветвленной структуры с участием бороксиновых колец, а в случае уретанового полимера образование композитов происходит при участии бороксидных групп. Высказано предположение, что различия в способе связывания обусловлены большим содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцинового полимера.

Создание борсодержащих полимеров является перспективным направлением в полимерной химии. На основе боратов получают огнестойкие, высокопрочные полимерные покрытия и конструкционные материалы, работающие в агрессивных средах. Для установления механизма влияния соединений бора на межмолекулярное взаимодействие в полимерной матрице исследованы полиуретановые и алкилрезорциновые композиты с борной кислотой.

Фенольные газонаполненные полимеры получали одностадийным способом, разработанным ранее в НИИПФП им. А.Н. Севченко, а борсодержащие соединения с полиуретаном – путем проведения реакции этерификации борной кислоты. Для осуществления данной реакции борную кислоту вводили в полиэфирный компонент полиуретановой композиции с последующим добавлением изоцианатного компонента. Полученные образцы композитов исследовали методом ИК спектроскопии, с привлечением квантово-химических расчетов, используя теорию функционала плотности (DFT).

Известно, что бороксин обладает характерным ИК-спектром, что позволяет использовать методы колебательной спектроскопии для определения бороксинового фрагмента в полимерной цепи. А именно, длинноволновые сдвиги полос поглощения бороксина, в области  $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , а также отсутствие в спектре бор-содержащего полимера полосы  $2620\text{ см}^{-1}$  могут свидетельствовать о полном замещении атомов водорода в бороксиновом цикле.

Анализ ИКС композитов алкилрезорцинового(фенольного) полимера с борной кислотой, зарегистрированных при различных температурах и концентрациях наполнителей позволил установить следующие закономерности: - в ИКС с увеличением температуры наблюдается размывание контуров полос с максимумами при  $1470$ ,  $1200$  и  $750\text{ см}^{-1}$ , возникают дополнительные полосы и изменяются контуры полос в области  $650$  и  $520\text{ см}^{-1}$ , а также изменяется соотношение интенсивностей полос с максимумами при  $1470$  и  $1200\text{ см}^{-1}$ . - наблюдается значительный низкочастотный сдвиг полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (с  $3400$  до  $3150\text{ см}^{-1}$ ), изменяется контур полос и происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области  $1700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , появляются новые полосы при  $940$ ,  $890$  и  $780\text{ см}^{-1}$ . - полосы при  $3340$  и  $3530\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными ОН-колебаниями фенольных групп, с участием водородных связей полимерного и димерного типов, соответственно. Установлено, что количество борной кислоты в композиции для получения пенополимера влияет на контур и положение данных полос.

Указанные спектральные закономерности и отсутствие поглощения в области свободных колебаний гидроксила (при  $3600\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о снижении концентрации димерных и полимерных водородных связей за счет возможного участия гидроксильных групп в формировании бор-содержащих фрагментов полимера. Кроме того, появление новых полос

при 940, 890 и 780  $\text{см}^{-1}$  может быть обусловлено валентными и деформационными колебаниями, локализованными на фрагментах  $\text{-BO-}$  в линейной или циклической бор-содержащей группировке.

Для ИК спектров полиуретановых композитов с борной кислотой установлены следующие закономерности: - в области 1775–1625  $\text{см}^{-1}$  при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы поглощения, которая относится к валентным колебаниям карбониллов  $\nu(\text{C=O})$  уретановой, амидной, сложной эфирной групп связанных водородными связями, - в области 1510–1550  $\text{см}^{-1}$  изменяется контур сложной полосы, обусловленной смешанными по форме колебаниями с участием уретановой группы  $\nu(\text{амид II})$  и колебаниями ароматического кольца.

Наблюдаемые изменения в экспериментальном спектре могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и с взаимодействием борной кислоты с образованием межмолекулярных комплексов боратов или бороксинов.

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений предложены структурные модели, и выполнены квантовохимические расчёты колебательных ИК спектров фрагментов бор-содержащих полимеров на основе алкилрезорцинов и на основе полиуретана. Вычисления осуществлялись в рамках формализма DFT при помощи прикладной программы GAMESS-US в приближении B3LYP/cc-pVDZ. Предварительно расчёты выполнены для изолированных молекул бороксина (с учётом четырёх изотопмеров), резорцина и фрагмента полиуретановой цепочки. Затем рассчитывали структурные модели участков бор-содержащих (фрагменты I и II, рис. 1) алкилрезорцинов и (фрагменты III и IV рис. 2) уретанов.

Фрагменты I и II моделируют взаимодействие соединений бора с алкилрезорциновым полимером (рис. 1, а, б).

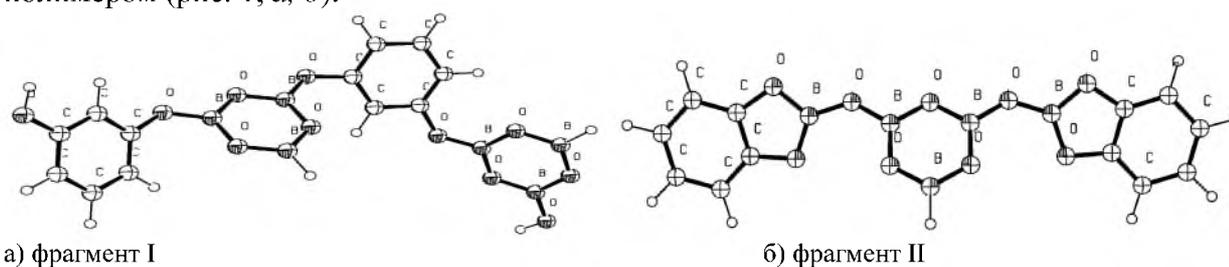


Рисунок 1. Рассчитанные модельные структуры фрагментов бор-содержащих алкилрезорциновых композитов

Для уретанового полимера расчет проводили для трех структурных фрагментов (III, IV) (рис. 2) и V.

Фрагмент III построен соединением участков полимерных цепочек через концевые гидроксильные группы и бороксиновое кольцо ( $\text{B}_3\text{O}_3$ ),



Фрагмент IV – соединением полимерных участков через бороксидную группу ( $\text{BO}_3$ );



Фрагмент V – соединением полимерных цепочек через атомы азота уретановой группы и структуру бороксина.

На основе квантово-химических расчётов для фрагментов бор-содержащих алкилрезорциновых композитов установлено, что наблюдаемые изменения в спектрах могут быть обусловлены формированием бороксинового цикла: за уширение контуров и рост интенсивности полос 1470 и 1200  $\text{см}^{-1}$  ответственны валентные колебания бороксинового кольца; полоса 520  $\text{см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям кольца; полосы 940, 890, 780 и 650  $\text{см}^{-1}$  связаны с валентными и деформационными колебаниями, локализованными на мостике  $\text{Ph-O-бороксин}$ . При этом наблюдаемые спектральные закономерности отвечают фрагменту

I строения полимера, поскольку в случае фрагмента II рассчитанный спектр содержит характерную интенсивную полосу около  $1266\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями O-C-связей гетероцикла. Такая полоса отсутствует в экспериментальных спектрах.

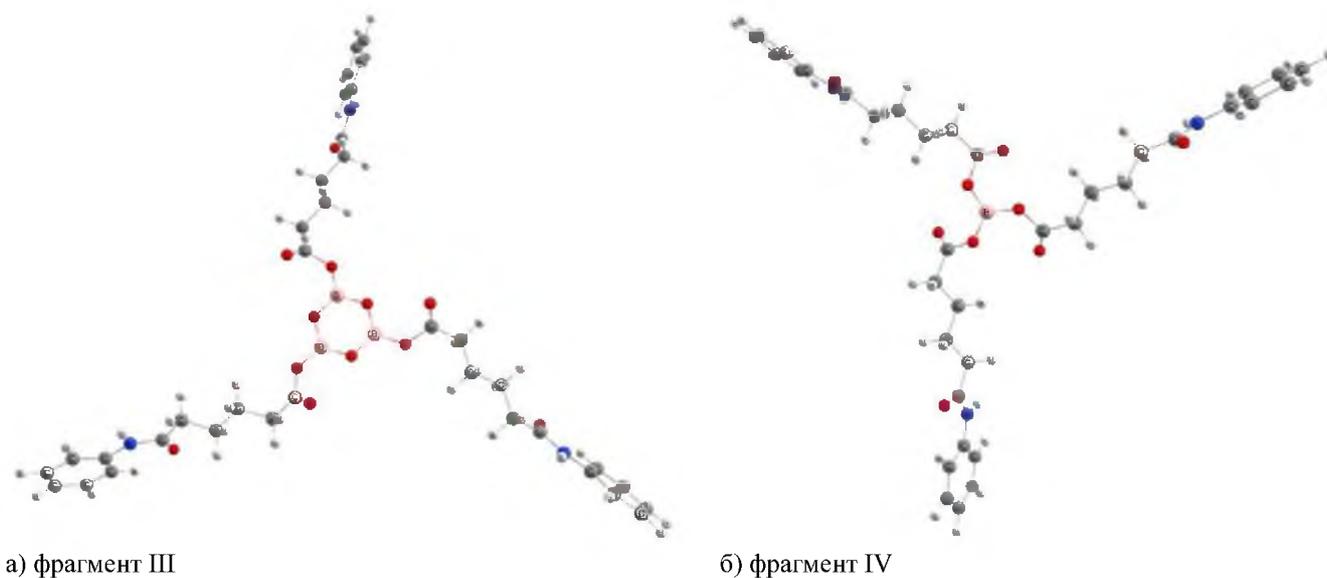


Рисунок 2 – Рассчитанные модельные структуры фрагментов бор-содержащих полиуретановых композитов

Для уретанового полимера анализ теоретических колебательных спектров моделей III и IV позволил установить следующие закономерности:

В случае образования межмолекулярных связей через структуру бороксиана (модель III) в рассчитанном спектре наблюдается интенсивная полоса  $1415\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям бороксианового цикла. В спектре модели IV, при образовании межмолекулярных связей через бороксидную группу данная полоса отсутствует: - в обоих случаях наблюдается смещение  $\Delta\nu = 60\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область спектра полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , ответственной за колебания карбонила полиэфирной группы, расположенной возле атома бора, по сравнению с  $\nu(\text{C}=\text{O})$  валентного колебания карбонила уретановой группы; - при оптимизации геометрии модели V, образование комплекса не происходило вследствие стерических затруднений.

В экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо  $1650\text{ см}^{-1}$  только у полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , ответственной за  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбонила уретановой группы ( $\Delta\nu = 1700 - 1650 = 50\text{ см}^{-1}$ ), и отсутствуют существенные изменения в области  $1350 - 1410\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний бороксианового кольца. Исходя из этого, при формировании уретанового композита с борной кислотой наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием бороксидной группы  $\text{BO}_3$ . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоксифоров борной кислоты [1].

Таким образом, анализ экспериментальных колебательных спектров и результатов квантово-химических расчетов позволил установить, что у уретанового полимера происходит образование композитов при участии бороксидной группы. Для алкилрезорцинового полимера наиболее вероятно образование связей через бороксиановое кольцо. Различия в способе связывания, на наш взгляд, обусловлены большим содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцинового полимера.

#### Список литературы:

[1] Шур, А. М. Высокмолекулярные соединения: учебник для университетов /А.М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981.– 656 с.