

мезогенный фенилбензоатный фрагмент присоединен непосредственно к полиметакрилатной цепи. Энергия активации в обоих случаях составляла 57 кДж/моль. Приведенные данные практически совпадают с параметрами процесса III в сополимерах МОФА. Это свидетельствует о том, что процесс III отражает подвижность сравнительно короткого участка боковой цепи, включающей сложноэфирную группу с фенильным радикалом, обозначенную на схеме индексом III.

Таким образом, для боковых цепей МОФА характерна множественность форм локальной молекулярной подвижности, что проявляется в наличии трех процессов релаксации дипольной поляризации.

Среди нескольких видов внутримономерной подвижности в МОФА особо следует отметить возможность внутреннего вращения относительно оси боковой цепи, которое совершают группа COO, примыкающая к хребту макромолекулы (релаксационный процесс II). Наличие такого гибкого шарнира, соединяющего основную и боковую цепи, должно способствовать относительно свободной переориентации боковых цепей. Это обстоятельство, по-видимому, определяет тот факт, что непосредственно присоединение мезогенной группы к основной цепи не препятствует образованию ЖК-состояния в полимерах, мономерные звенья которых имеют структуру, сходную с МОФА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 251.
2. Ходжаева В. Л., Константинов И. И., Гребнева В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 770.
3. Никонорова Н. А., Малиновская В. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Коршун А. М., Скородобов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 549.
4. Гудков В. А., Коршун А. М., Чистяков И. Г. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 55.
5. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
6. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л. А. с. 1023233 СССР // Б. И. 1983. № 22. С. 105.
7. Михайлова Г. П., Лобанов А. М., Платонов М. П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 692.
8. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
9. Бурштейн Л. Л., Дмитроценко Д. А., Малиновская В. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 392.
10. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24.02.91

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Л. В. Рахлевский, И. И. Гладырь, Г. А. Пхакадзе

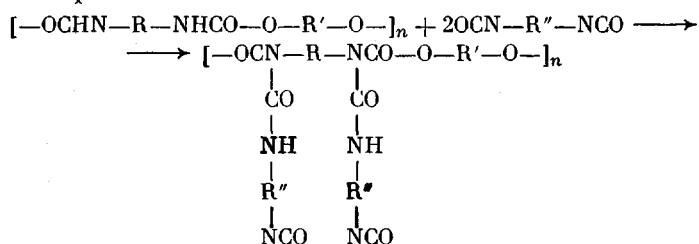
#### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ДИИЗОЦИАНАТАМИ

Разработан метод химической модификации ПУ дизоцианатами в присутствии катализатора — бис-ацетилacetоната меди. Получены полимеры, характеризующиеся повышенным содержанием реакционноспособных изоцианатных групп в боковой цепи. Концентрацию этих групп и свойства полимеров можно изменять, варьируя условия синтеза и химическую природу дизоцианата.

В настоящее время получение изоцианатсодержащих ПУ ограничивается исключительно олигомерными продуктами взаимодействия полиолов с дизоцианатами, причем количество реакционноспособных групп NCO в

таких форполимерах определяется только функциональностью гидроксильной компоненты. Поэтому представлялось целесообразным разработать способ введения изоцианатных групп в боковую цепь высокомолекулярного ПУ путем взаимодействия уретановых фрагментов основной цепи с дизоцианатами.

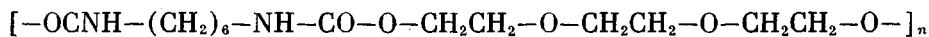
Ранее в работах [1–4] была показана высокая катализическая активность бис-ацетилацетоната меди в реакции изоцианатов с уретанами и сделан вывод о принципиальной возможности направленного введения реакционноспособных изоцианатных групп в боковую цепь ПУ вследствие образования аллофанатных связей



Такие полимеры могут представлять интерес в качестве реакционноспособных носителей для иммобилизации биологически активных веществ.

Цель настоящего исследования — установить влияние условий проведения модификации на структуру и свойства копечных продуктов.

В качестве объекта для модификации использовали линейный ПУ на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата ( $\bar{M}_n=3 \cdot 10^4$ ,  $T_{\text{пл}}=363$  К) со следующим строением элементарного звена:



2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ) перегоняли при 403 К и остаточном давлении 2,0 кПа, гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) — при 400 К и остаточном давлении 1,3 кПа.

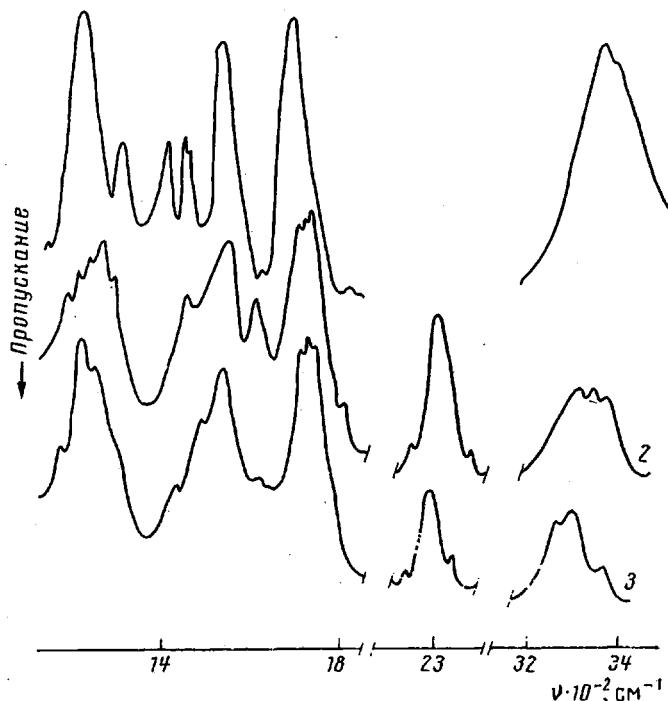


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПУ (1) и ПУ, модифицированного ТДИ (2) или ГМДИ (3) в гомогенных условиях

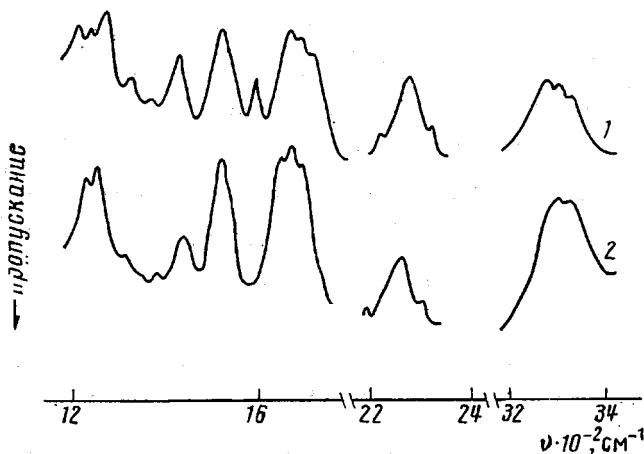


Рис. 2. ИК-спектры ПУ, модифицированного ТДИ (1) или ГМДИ (2) в гетерогенных условиях

ДМАА для удаления влаги перегоняли с ТДИ при 328 К и остаточном давлении 1,3 кПа. МЭК сушили над безводным поташем и перегоняли с ТДИ при 352 К. Катализатор бис-ацетилацетонат меди ( $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ ) очищали возгонкой в вакууме при 432 К и остаточном давлении 1,3 Па.

Модификацию ПУ дизоцианатами в растворе ДМАА (гомогенные условия) проводили при  $333 \pm 2$  К в реакторе, заполненном аргоном, смешивая дизоцианат (2 моль/л) с раствором ПУ (1 моль/л) и катализатора (2 ммоль/г) в ДМАА. Через 5 ч образовавшийся гель высаждали в МЭК, отфильтровывали и промывали МЭК до отсутствия в фильтрате определяемого изоцианата. Продукт сушили при 323 К и остаточном давлении 13,3 Па в течение 2 ч.

Для проведения гетерогенной модификации в реакторе смешивали порошкообразный ПУ (1 моль/л) с раствором катализатора (2 ммоль/л) и дизоцианата (1–4 моль/л) в МЭК. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании в течение 3–8 ч, после чего порошок отфильтровывали. Очистку и осушку продукта реакции осуществляли аналогично предыдущему синтезу.

Для контроля достоверности гетерогенной модификации, который исключал бы возможность физической сорбции дизоцианата полимером,

#### Свойства модифицированных ПУ

Изоцианат	Соотношение [NCO : NH], моли	Продолжитель- ность, ч	ИЧ, %	Содержание аллофанатных связей, ммоль/г	
				вычислено	получено

#### Гомогенная модификация

ТДИ	1	5	6,00 4,75	1,42 1,13	1,61 1,72
-----	---	---	--------------	--------------	--------------

#### Гетерогенная модификация

ТДИ	1	5	1,55	0,37	0,40
	2	5	2,50	0,60	0,61
	4	5	3,45	0,82	0,79
	2	3	1,86	0,44	0,42
	2	5	2,50	0,60	0,61
	2	9	3,15	0,75	0,74
ГМДИ	2	5	2,61	0,62	0,73

проведен синтез в тех же условиях, но без катализатора –  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ . Показано, что содержание NCO-групп в этом случае не превышало 0,3%.

ИК-спектры исходного и модифицированного ПУ снимали в таблетках с КBr на спектрометре UR-20. Изоцианатное число (ИЧ) полимеров и содержание аллофанатных связей определяли по методикам [5] и [6] соответственно.

При сопоставлении ИК-спектров исходного и модифицированных ПУ обращают на себя внимание изменения в форме и положении полос пропускания в области 1200–1300, 1700–1800 и 3200–3400  $\text{cm}^{-1}$ , а также появление полосы валентных колебаний групп NCO с 2280  $\text{cm}^{-1}$ . Такие изменения, свидетельствующие о возникновении аллофанатных связей, наблюдали ранее для систем низкомолекулярных реагентов [2–4].

Данные таблицы указывают на то, что свойства модифицированных полимеров определяются способом и условиями проведения синтеза, а также природой дизоцианата.

Пониженное содержание изоцианатных групп и аллофанатных связей в полимерах, модифицированных в гетерогенных условиях, вероятно, определяется диффузионным характером взаимодействия реагентов, поскольку концентрация реакционноспособных уретановых групп на поверхности полимера составляет лишь небольшую часть их общей концентрации в макромолекуле.

Наиболее значительное влияние на свойства модифицированных полимеров оказывает химическая природа дизоцианата. Данные таблицы свидетельствуют о том, что тенденция увеличения числа поперечных связей аллофанатной природы для ПУ, содержащих фрагменты ГМДИ, сохраняется для обоих способов проведения модификации. При этом полимеры, модифицированные ТДИ в гетерогенных условиях, прекрасно растворялись в ДМСО, DMAA и других полярных органических растворителях. При взаимодействии с ГМДИ даже в гетерогенных условиях происходила дополнительная поперечная сшивка макромолекул аллофанатными связями, в результате чего были получены сильно набухающие, но не растворимые в перечисленных растворителях полимеры.

Полученные результаты связаны с различной степенью активации ГМДИ и ТДИ катализатором. Как показано в работе [3], для алифатических изоцианатов характерна повышенная реакционная способность в катализируемых  $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$  реакциях аллофанатообразования. Кроме того, важную роль при этом играет стерическая доступность обеих групп NCO в молекуле ГМДИ, тогда как изоцианатная группа в положении 2 в ТДИ экранирована метильным радикалом. Следствием является то, что основное участие в реакции с ПУ принимает группа NCO в положении 4, и дальнейшее взаимодействие группы в положении 2 с полимером не реализуется. Совокупное действие указанных факторов приводит к тому, что полимеры, модифицированные ТДИ, характеризуются либо невысокой степенью сшивки аллофанатными связями (гомогенный процесс), либо ее практическим отсутствием.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Рахлевский Л. В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 1. С. 94.
2. Бакало Л. А., Рахлевский Л. В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 342.
3. Рахлевский Л. В., Бакало Л. А., Федорченко В. М. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1062.
4. Рахлевский Л. В., Бакало Л. А. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 4. С. 428.
5. Сиггия С., Ханник Д. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. 672 с.
6. Furukawa M., Yokoyama T. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1979. V. 17. № 4. P. 175.

Институт органической химии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
25.02.91