

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ, СШИТЫХ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (II)

© 1993 г. Ю. Н. Низельский, Л. Ф. Косячук, Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий,  
Э. Г. Привалко, Ю. В. Маслак

*Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины  
252660 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 23.09.92 г.

Синтезированы ионносшитые барий- и свинецсодержащие полиуретаны. Химическое связывание металлов с полимерной матрицей установлено методом ИК-спектроскопии. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамической механической спектроскопии показано влияние ионов металлов на микрофазовую структуру полимеров. Установлено, что структура ионно-шитых полимеров определяется не типом связи металл-полимерная цепь, а способностью ионов металлов к дополнительным донорно-акцепторным взаимодействиям, которые для некоторых систем могут превышать энергию ионных связей металл-полимер.

Ионы металла, находящиеся в основной полимерной цепи, влияют на физико-механические и физико-химические свойства полимеров [1 - 3]. Ранее нами показано [4], что металл, связанный координационными связями с основной цепью, в значительной степени изменяет структуру полиуретанов. Представляло интерес оценить влияние металлов на структуру шитых полимеров, в которых ионы металлов находятся в узлах шивки и связаны с цепью ионными связями.

С этой целью предпринята попытка получить сетчатые полиуретаны, содержащие ионы бария и свинца в качестве узлов шивки. Предполагалось, что введение этих ионов повлияет на ряд физико-химических свойств полимеров, в частности оптических.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ионносшитых полимеров проводили в несколько стадий. Вначале получали изоцианатный форполимер реакцией полидиэтиленгликольдиципината ( $M = 800$ ) с гексаметилендицианатом. Полученный олигомер обрабатывали эквимолярным количеством диоксибензойной кислоты (ДОБК) в растворе ДМФА в присутствии дибутилдилауринатного олова в качестве катализатора. В результате образовывался карбоксилсодержащий полиуретан. Шитые полимеры с ионами в узлах шивки получали реакцией карбоксилсодержащего полиуретана с ацетатами бария и свинца.

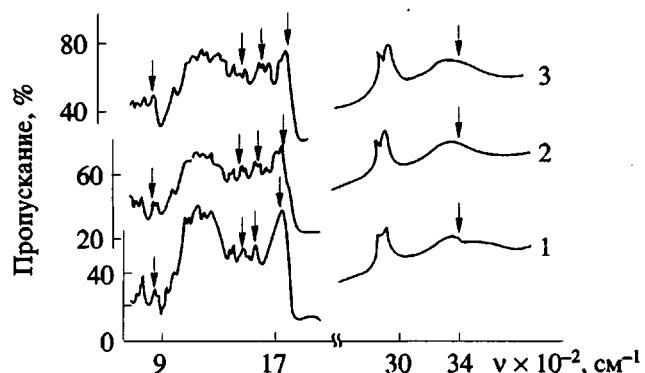
Полимерные пленки отливали из реакционной массы в ДМФА на предварительно обработанную антиадгезивом стеклянную подложку, на которой проходил процесс отверждения при 333 К в течение 10 - 15 ч. В результате такой операции получали прозрачные желтоватые пленки. Пока-

затели преломления составляли для Ba-содержащего полимера – 1.51, Pb-содержащего полиуретана – 1.52. Оценить  $n_D$  для нешитого полимера не представлялось возможным вследствие образования непригодной для таких определений пленки. Количество групп COOH в нешитом полиуретане составляло 3.8% при расчетном значении 3.5%. В результате проведенного синтеза замещение водорода в группах COOH на барий и свинец равно 63.5 и 100% соответственно. Кроме того, последний образец имел некоторый избыток свинца (3%). Массовая доля бария и свинца в полимере соответственно равна 3.8 и 7.3%.

ИК-спектроскопические исследования пленок полученных полимеров проводили методом МНПВО на приборе UR-20 при комнатной температуре. В качестве элементов внутреннего отражения использовали призмы из стекла КРС-5 с углом  $\theta = 45^\circ$  и числом отражения 14. Анализировали спектры МНПВО поверхностей пленок, контактирующих с воздухом. Снимали спектры МНПВО, чтобы избежать каталитического действия поверхности щелочно-галоидных кристаллов, обычно используемых в качестве подложки при изготовлении образцов.

Калориметрические исследования полимеров проводили, используя дифференциальный сканирующий калориметр на диатермической оболочке [5] в интервале температур 133 - 403 К, скорость нагревания составляла 2 град/мин. Температуру стеклования исследуемых образцов определяли как температуру, отвечающую половине соответствующего скачка теплоемкости. Погрешность измерений температуры 2 - 3%.

Динамические механические характеристики полиуретанов изучали в режиме вынужденных синусоидальных колебаний на установке, описан-

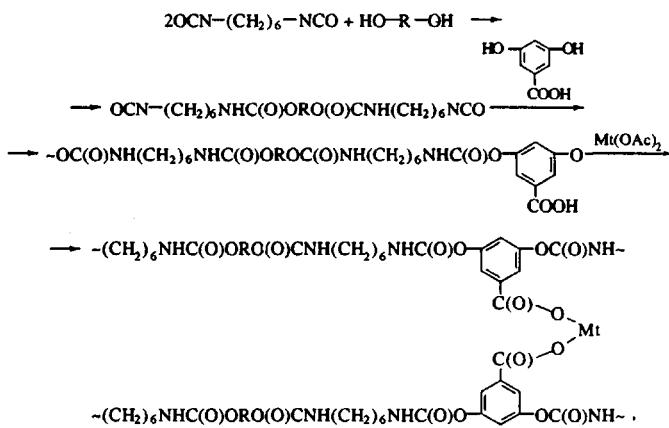


**Рис. 1.** ИК-спектры полимерных пленок, полиуретана со свободными группами  $\text{COOH}$  (1),  $\text{Ba-}$  (2) и  $\text{Pb-}$ содержащего полиуретана (3).

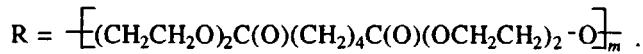
ной в работе [6]. Частота колебаний 100 Гц, диапазон температур 123 - 373 К, скорость сканирования 1 град/мин. Определяли температурные зависимости тангенса механических потерь  $\tan \delta$ , модуля упругости  $E'$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схемы описанных реакций можно представить следующим образом:



где  $Mt = Ba, Pb$ ;



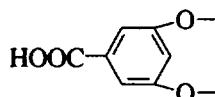
В полученных полиуретанах гибким блоком является олигомерная составляющая, а жестким — фрагмент цепи, состоящий из остатка ДОБК, связанного с ионами бария и свинца.

О вхождении металла в цепь полимера можно судить на основании сопоставления ИКспектров металлоконтактных полимеров и полиуретана со свободными группами COOH (рис. 1).

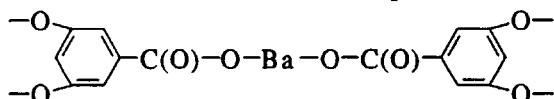
Сравнение этих спектров показало их четкое различие. Мы анализировали несколько областей в ИК спектрах: область колебаний  $800 - 900 \text{ см}^{-1}$ , где могут находиться полосы, характерные для деформационных колебаний тризамещенного

бензольного кольца, чувствительных к положению заместителей [7]; область симметричных и асимметричных деформационных колебаний карбоксилат-аниона ( $1400 - 1600 \text{ см}^{-1}$ ) [8, 9]; область валентных колебаний карбонильных групп  $1700 \text{ см}^{-1}$  и область валентных колебаний групп NH и OH ( $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$ ).

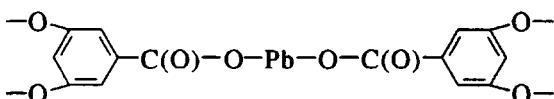
Сравнивая ИК спектры в области колебаний 800 - 900 см<sup>-1</sup> (рис. 1), видим, что форма и нахождение полос, относящихся к деформационным колебаниям тризамещенного бензольного кольца, для всех образцов различны. В полиуретане со свободными группами COOH в рассматриваемой области находится широкая полоса с максимумом при 870 - 880 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести, по-видимому, к колебаниям фрагмента цепи



В ИК спектре Ba-содержащей пленки в этой области имеются две полосы: узкая с максимумом при  $840\text{ cm}^{-1}$  и широкая при  $870\text{ cm}^{-1}$ . Поглощение при  $840\text{ cm}^{-1}$  можно, вероятно, отнести к деформационным колебаниям тризамещенного бензольного кольца, связанного с барием



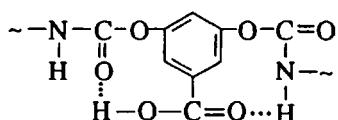
Сохранившаяся полоса поглощения при  $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$  связана с неполным замещением протона в группах COOH на ион  $\text{Ba}^{2+}$ . В спектре Pb-содержащей пленки, где солеобразование прошло полностью, имеется одна полоса поглощения при  $850\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению за счет деформационных колебаний тризамещенного бензольного кольца во фрагменте



В ИК спектре полиуретана со свободными группами COOH в области колебаний 1400 - 1600 см<sup>-1</sup> имеются две полосы поглощения с максимумами при 1460 и 1550 см<sup>-1</sup>, которые связаны с деформационными колебаниями связей C-C и N-H соответственно. Поскольку группы COOH в исследуемой поликислоте удалены друг от друга (на элементарное звено с  $M = 1290$  приходится одна группа COOH), можно предположить, что образование димеров будет затруднено, и, следовательно, карбоксилат-анионы, которые возникают в димерах [8], тоже отсутствуют. Известно [8], что ИК спектры солей карбоновых кислот имеют полосы поглощения, расположенные в области 1400 - 1500 и 1500 - 1600 см<sup>-1</sup> и характерные для деформационных симметричных и асимметричных колебаний карбоксилат-анионов соответственно. В нашем случае в ИК спектре Ba-содержащего образца по-

является небольшая полоса поглощения при  $1460 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре Pb-содержащего – небольшая полоса при  $1420 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, эти полосы могут быть отнесены к симметричным деформационным колебаниям  $\text{COO}^-$ . Что касается полосы при  $1550 \text{ см}^{-1}$ , то для Ва-содержащего полимера она уширяется и имеет ярко выраженное плечо при  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Более четко полоса при  $1580 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектре Pb-содержащего полиуретана. Данные изменения в спектрах металлсодержащих полимеров можно отнести за счет несимметричных деформационных колебаний карбоксилат-аниона.

В области  $1770 \text{ см}^{-1}$  имеются наибольшие изменения в ИК спектрах исследуемых полимеров. Прежде всего уменьшается относительная интенсивность полосы поглощения валентных колебаний сложноэфирных и карбонильных групп при  $1720 \text{ см}^{-1}$  в спектрах металлсодержащих полиуретанов по сравнению с интенсивностью этой полосы в спектре полимера со свободными  $\text{COOH}$ -группами. Такое понижение обусловлено, очевидно, связыванием групп  $\text{COOH}$  ионами металлов. Кроме того, большое плечо слева в спектре 1 исчезает в спектрах металлсодержащих образцов, благодаря чему в последних двух спектрах наблюдаются полосы поглощения: одна при  $1620 \text{ см}^{-1}$  (возможно, она характеризует валентные колебания связи  $\text{C}-\text{C}$  в тризамещенном бензольном кольце [10]) и другая при  $1720 \text{ см}^{-1}$  имеет плечо с максимумом при  $1690 \text{ см}^{-1}$ , соответствующим валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$  в уретановых фрагментах исследуемых полимеров. Все наблюдаемые изменения в спектрах в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  можно связать с замещением иона  $\text{H}^+$  в группах  $\text{COOH}$  на ион металла. Наличие плеча слева от полосы при  $1720 \text{ см}^{-1}$  в спектре полиуретана с группами  $\text{COOH}$  может быть обусловлено формированием внутримолекулярных циклов за счет водородных связей [11]



По мере замещения  $\text{H}^+$  в группах  $\text{COOH}$  на ион металла такие циклы разрушаются и плечо исчезает. При этом следует отметить, что в спектре Ва-содержащего образца еще наблюдается небольшое поглощение при  $1660 \text{ см}^{-1}$ , связанное с неполным замещением  $\text{H}^+$  на ион металла.

Из рис. 1 видно, что, если спектр полимера с группами  $\text{COOH}$  имеет широкую полосу поглощения с максимумом при  $3380 \text{ см}^{-1}$  с большим плечом справа, отвечающим валентным колебаниям групп  $\text{NH}$  и  $\text{OH}$ , соответственно [8], то в спектре Ва-содержащей пленки максимум этой полосы сдвинут и находится при  $3350 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания групп  $\text{NH}$ ); наблюдается также небольшое плечо справа (валентные колебания

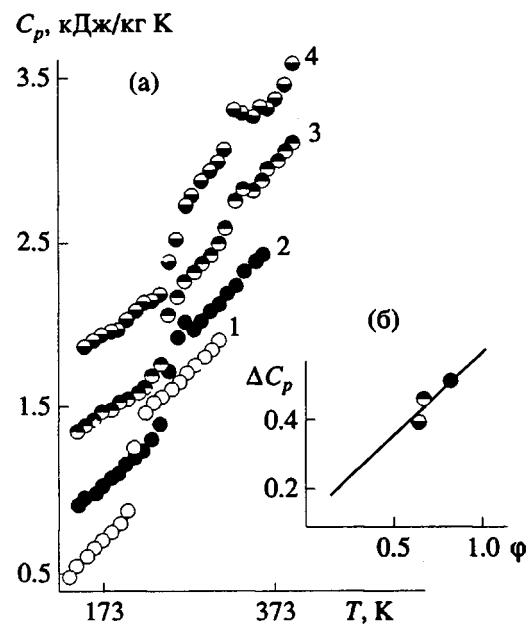


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости исследуемых образцов полимеров (а) и связь  $\Delta C_p$  с содержанием гибкого сегмента в звене  $\phi$  (б): 1 – исходный полизэфир (полидиэтиленгликольадипинат), 2 – полиуретан со свободными группами  $\text{COOH}$ , 3 – Ва-содержащий полиуретан, 4 – Pb-содержащий полиуретан. Каждая последующая кривая смещена на  $0.5 \text{ кДж}/\text{кг К}$ .

групп  $\text{OH}$  в оставшихся свободных группах  $\text{COOH}$ ), а в спектре Pb-содержащего образца имеется только симметричная полоса при  $3340 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям групп  $\text{NH}$ .

Таким образом, существенные различия в ИК спектрах металлсодержащих полиуретанов и полиуретана со свободными группами  $\text{COOH}$  позволяют заключить, что при описанном выше способе получения сшитых полимеров металлы химически связываются с основной цепью полимерной молекулы.

Ранее нами [4] было обнаружено, что металлы, связанные с полимерной матрицей координационными связями, влияют на структуру полимера. С целью изучения влияния металлов на микрофазовую структуру ионносшитых полиуретанов нами выполнены калориметрические исследования и исследования методом динамической механической спектроскопии.

На кривой температурной зависимости удельной теплоемкости полиуретана со свободными группами  $\text{COOH}$  (рис. 2, кривая 2) наблюдаются два скачка, типичных для полиуретановых систем, один – в области низких температур ( $T_{c1} = 243 \text{ K}$ ), другой (проявляется слабо) – в области высоких температур ( $T_{c2} = 328 \text{ K}$ ). Судя по структурной формуле повторяющегося звена цепи полиурета-

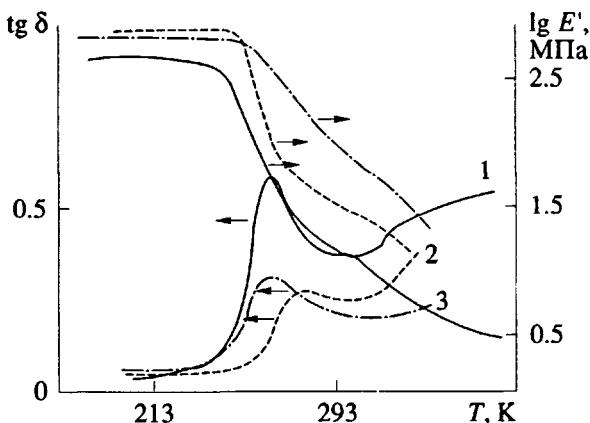


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости  $E'$ , тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  для карбоксилсодержащего полиуретана (1), Ba- (2) и Pb-содержащего полиуретана (3).

на со свободными группами COOH, низкотемпературный переход связан со стеклованием олигоэфирной составляющей, о чем свидетельствует сравнение с кривой температурной зависимости удельной теплоемкости исходного полиэфира (кривая 1). Что касается высокотемпературного перехода, то он связан с размораживанием подвижности жесткого блока. Введение иона  $\text{Ba}^{2+}$  слабо изменяет  $T_{c1}$  (238 К), тогда как  $T_{c2}$  (328 К) проявляется более четко (появляется релаксационный максимум). Максимальная интенсивность эндотермической релаксации наблюдается при введении иона  $\text{Pb}^{2+}$  (325 К) (рис. 2, кривая 4). Эти

эффекты свидетельствуют о том, что химическая сшивка жестких фрагментов ионами металлов повышает упорядоченность жестких доменов. Близость значений  $T_{c1}$  (табл. 1) для полиуретана со свободными группами COOH и Ba-содержащего полимера указывает на слабое влияние иона бария на характер тепловой подвижности гибких блоков, что в свою очередь объясняется как малым содержанием бария в полимере, так и неполным замещением иона  $\text{H}^+$  в группах COOH на металл. В то же время повышение  $T_{c1}$  на ~10 К и уменьшение скачка  $\Delta C_p$  для Pb-содержащего полиуретана, вероятно, связано с ограничением подвижности гибких блоков в результате увеличения плотности упаковки жестких блоков в доменах (эффект "физического структурирования" за счет образования координационных связей металл–донорный атом). Подобные эффекты мы уже наблюдали ранее на других металлсодержащих полимерных системах [4]. Поскольку значения скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  при  $T_{c1}$  для всех трех образцов (2, 3, 4) удовлетворительно описываются линейной зависимостью от доли гибкого фрагмента в звене  $\phi$  (рис. 2), фазовая морфология системы при этом, по-видимому, существенно не изменяется.

Данные динамической механической спектроскопии также свидетельствуют о заметном влиянии металлов на структуру полученных полимеров и коррелируют с результатами ДСК. Изменения величин  $E'$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры приведены на рис. 3. Наблюданное падение величины  $\text{tg } \delta$  для металлсодержащих образцов, а для Pb-содержащего полимера еще и смещение максимума в сторону положительных температур, обусловлено образованием узла сшивки, представляющего собой фрагменты диоксибензойной кислоты, химически связанные с ионами металла, который образует еще многочисленные дополнительные координационные связи с атомами кислорода и азота.

Величины  $T_c$  полиэфирной составляющей (по максимуму  $\text{tg } \delta$ ) заметно выше определенной методом ДСК, что связано с частотой измерений (100 Гц). Отсутствие второго максимума на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  связано с потерей прочности пленок, вероятно из-за разрушения жестких блоков при 333–373 К.

Температура стеклования гибкого блока для Ba-содержащего полимера не изменяется, что, по-видимому, связано с неполным замещением атома водорода в группах COOH на металл (63.5%). У Pb-содержащего образца плотность сшивки выше, на что указывает сдвиг  $T_c$  на 13 К. В последнем случае усиливается сетка физических связей между гибкими и жесткими сегментами, поскольку ион  $\text{Pb}^{2+}$  вследствие различий в электронном строении с ионом  $\text{Ba}^{2+}$  [12] способен быть более активным комплексообразующим

Таблица 1. Температурные характеристики полимеров

Образец	$T_{c1}$ , К (данные ДСК)	$\Delta T$ , К	$T_{c2}$ , К (данные ДСК)	$\Delta C_p$ , кДж/кг К	$T_c$ , К (данные динамической спектроскопии) механической
Карбоксилсодержащий полиуретан	243	60	328	0.50	266
Ba-содержащий полиуретан	238	50	328	0.46	266
Pb-содержащий полиуретан	348	50	325	0.37	279

Примечание.  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  – температура стеклования гибкого и жесткого блоков соответственно.  $\Delta T$  – температурный интервал стеклования гибкого блока.

агентом и образовывать большее число координационных связей.

Рост модуля упругости  $E'$  в области высокоэластичного состояния связан с координационными взаимодействиями между ионами металла и гибкими фрагментами цепей, содержащими донорные атомы кислорода. Увеличение интенсивности таких взаимодействий также привело к росту величины  $E'$  и в стеклообразном состоянии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение металла в полимерную цепь с помощью ионных связей изменяет структурную организацию таких полимеров. Подобные закономерности наблюдали также и у металлоконтролирующих полимеров, в которых металл связан с полимерной цепью с помощью координационных связей ( $\beta$ -дикетоаты) [4]. Сопоставление двух типов таких металлоконтролирующих полимеров свидетельствует о том, что определяющим в поведении этих соединений является не тип связи металл–полимер, а способность ионов металлов, входящих в состав такого высокомолекулярного соединения, к дополнительным взаимодействиям с имеющимися в полимере атомами-донорами электронов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Козырева Н.М., Слонимский Г.А., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Прудсов В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 301.
2. Клименко Н.С., Шевченко В.В., Лаптий С.В., Ворона В.В., Титов Г.В. // Композиц. полимерные материалы. 1990. № 47. С. 9.
3. Керча Ю.Ю., Косенко Л.А., Кузьмина В.А., Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Лошкарева С.Н. // Композиц. полимерные материалы. 1990. № 47. С. 36.
4. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Косенко Л.А., Низельский Ю.Н., Розовицкий В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 48.
5. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Розовицкий В.Ф., Шифрин В.В. Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 85.
7. Смит А. Прикладная спектроскопия. М.: Мир, 1988. С. 310.
8. Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия молекул. М.: Изд-во иностр. лит. 1957.
9. Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Композиц. полимерные материалы. 1989. № 41. С. 1.
10. Наканиси С. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 132.
11. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Изд-во иностр. лит., 1964. С. 121.
12. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. 3-е изд. М.: Химия, 1976.

## The Structure of Carboxyl-Containing Polyurethanes Cured with Metal Ions (II)

**Yu. N. Nizel'skii, L. F. Kosyanchuk, Yu. S. Lipatov, V. F. Rosovitskii,  
E. G. Privalko, and Yu. V. Maslak**

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences, Khar'kovskoe Sh. 48, Kiev, 252660 Ukraine*

**Abstract** – Barium- and lead-containing polyurethanes were synthesized. The chemical bonding of metals was confirmed by IR spectroscopy. The effect of metal ions on the microstructure of polymers was measured by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical spectroscopy. The structure of ion-cured polymers was found to be determined not by the type of metal-polymer bonding, but by the ability of metal ions to participate in additional donor-acceptor interactions. For some systems the energy of these interactions can exceed the energy of the metal-polymer ionic bonds.