

УДК 541.64:539.2

ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИР-ДИАМИНОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

© 1996 г. В. А. Виленский, Л. А. Гончаренко, Ю. Ю. Керча, В. И. Штомпель,
Ю. В. Савельев, В. Я. Веселов, А. П. Греков, Т. Н. Огородова

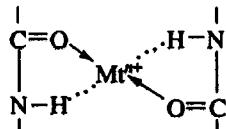
Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.11.95 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния, ДСК, измерением электропроводности полимерных пленок изучено влияние комплексообразования Cu^{2+} , Fe^{3+} с макромолекулярными лигандами (дибензо-18-краун-6, дибензо-24-краун-8), включенными в основную цепь сегментированных полиуретаномочевин, на структуру и свойства полимеров. Наличие краун-эфирных фрагментов в структуре полиуретаномочевин приводит к снижению удельного сопротивления полимеров на 4–5 порядков, при этом проводимость полимера можно существенно повысить путем введения ионов металлов за счет их комплексообразования с краун-эфирными фрагментами цепи.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] было показано, что дисперсные и коллоидные металлы, их оксиды и соли, введенные в полиуретан, разрушают систему его водородных связей и в зависимости от состояния металла и его природы участвуют в образовании комплексов типа металл–макролиганд, оксид металла – H-связи полиуретана или координационных центров с участием аминогрупп и кислорода карбоната макроцепей



Варьирование состояния атома металла, его природы и концентрации позволяет изменять гетерогенную структуру полимерной композиции, придавая ей различные функциональные свойства при сохранении необходимых физико-химических и деформационно-прочностных характеристик [3, 4].

В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию структуры и свойств полимеров, молекулярные цепи которых содержат металлохелатные циклы [5–8].

В данной работе исследованы процессы структурообразования в макромолекулярных металло-

хелатах на основе полиуретаномочевин (ПУМ), содержащих краун-эфирные соединения в основной цепи и переходные металлы. Сегментированым уретансодержащим полимерам вообще, а ПУМ, в частности, свойственно такое явление как термодинамическая несовместимость между олигогликольными (гидрофильная составляющая) и уретаномочевинными жесткими блоками (гидрофобная составляющая) [9]. В результате олигоэфирная матрица оказывается пронизанной физической сеткой, образованной жесткими доменами, внутреннюю структуру которых составляют самоассоциированные жесткие блоки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез краунсодержащих ПУМ проводили по двухстадийной методике. Первая стадия включала получение форполимера с концевыми изоцианатными группами (макродиизоцианата) по реакции олигоэфирдиолов с диизоцианатами в соотношении 1 : 2 [4]. На второй стадии макродиизоцианат удлиняли диаминодибензо-18-краун-6 (ДАДБ-18-К-6) или диаминодибензо-24-краун-8 (ДАДБ-24-К-8). Молекулярная цепь ПУМ представляла собой последовательность звеньев



где

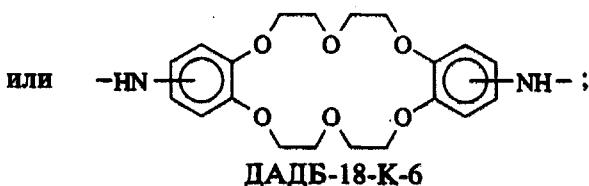
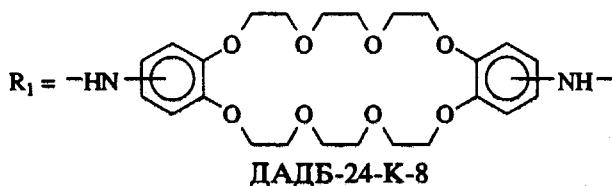


Таблица 1. Состав полимеров

Полимер*	Олигоэфир	Дизоцианат	Удлинитель макроцепи	Соль металла**
ПУМТ-1000/18	ОТМГ-1000	ТДИ	ДАДБ-18-К-6	-
ПУМТ-1000/18Cu	»	»	»	А
ПУМТ-1000/18Fe	»	»	»	Б
ПУМТ-2000/18	ОТМГ-2000	»	»	-
ПУМТ-2000/18Cu	»	»	»	А
ПУМТ-2000/18Fe	»	»	»	Б
ПУМТ-1000/24	ОТМГ-1000	»	ДАДБ-24-К-8	-
ПУМТ-1000/24Cu	»	»	»	А
ПУМТ-1000/24Fe	»	»	»	Б
ПУМТ-2000/24	ОТМГ-2000	»	»	-
ПУМТ-2000/24Cu	»	»	»	А
ПУМТ-2000/24Fe	»	»	»	Б
ПУМД-1000/24	ОТМГ-1000	ДФМДИ	»	-
ПУМД-2000/24	ОТМГ-2000	»	»	-
ПУМД-2000/24Cu	»	»	»	А
ПУМД-2000/24Fe	»	»	»	Б

* Аббревиатура ПУМТ означает, что ПУМ синтезирована на основе ОТМГ-1000 или 2000, ТДИ и краун-эфиридиамина ДАДБ-18-К-6, или ДАДБ-24-К-8; аббревиатура ПУМД соответствует тем же ПУМ на основе ДФМДИ. В случае металлов содержащих полимеров к этой аббревиатуре добавлены символы Cu или Fe.

** А— $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Б— $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$R_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ в случае использования 4,4'-дифенилметандизоцианата (ДФМДИ) или $R_3 = -[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n-$ цепь олигокситетраметиленгли-коля (ОТМГ-1000, ОТМГ-2000; $n = 14, 28$) или $-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-]_n-$ цепь олигоксипроленгликоля (ОПГ-1000, $n = 17$).

Соли металлов ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) вводили в краун-эфиры содержащие полимеры в гомогенной фазе (раствор в ДМФА) в соотношении краун-эфир-металл, равном 2 : 1. При этом содержание краун-эфирных фрагментов в ПУМ предварительно оценивали по титрованию навески ПУМ хлорной кислотой [10]; оно составляло 0.1–0.2 мольных долей по отношению к общей массе элементарного звена полимера.

Навеску соли (в расчете на содержание металла) предварительно растворяли в ДМФА и тщательно перемешивали с заранее рассчитанным количеством ПУМ, растворенной в ДМФА. Полученную таким образом композицию выливали на подложку из ПТФЭ и сушили при 60°C до формирования пленки, а затем в сушильном шкафу при 60 – 80°C до постоянной массы. Исходный со-

став полученных полимеров и их обозначение представлены в табл. 1.

Образцы ПУМ и их металлы содержащие композиции исследовали методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на установке КРМ-1 (CuK_α -излучение, никелевый фильтр, коллимация первичного рентгеновского пучка по Кратки) [11], дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне $-100 \dots +150^\circ\text{C}$ на установке, аналогичной описанной в работе [12]. Проводимость полимеров измеряли с помощью прибора Е6-13А в специально изготовленной ячейке с удельным давлением на полимер $\sigma = 3 \text{ МПа}$ при 20°C . Воспроизводимость результатов во всех исследованиях находилась в пределах 95–98%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] показано, что краун-эфиры ДАДБ-18-К-6 и ДАДБ-24-К-8 существенно отличаются не только собственно размерами полостей, но и их конформацией. Следует также полагать, что из-за высокой комплексообразующей способности краун-эфиров возможно возникновение водородной связи между ними и аминогруппами полимерной цепи.

Рассмотрим на основании данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 1) и калориметрических исследований (табл. 2), как отразились размеры макроциклов в жестких блоках и

ММ олигоэфирных фрагментов на структуре ПУМ. Сравнение кривых 1, 2 и 3, 4 (рис. 1) между собой показывает, что в соответствии с теорией [13] повышение ММ одного из сегментов (гибкого сегмента) приводит к росту фазового разделения, что выражается в сужении дисперсии размеров жестких доменов, увеличения плотности упаковки, возрастании большого периода L при одновременном уменьшении межфазных слоев. Эти выводы находятся в согласии с результатами калориметрических исследований (табл. 2), которые свидетельствуют о том, что независимо от размеров макрополости краун-эфира, рост ММ приводит к обособлению олигоэфирной составляющей; это выражается в смещении в низкотемпературную область значений T_c и увеличении скачка ΔC_p процесса стеклования. Из таблицы также видно, что в процессы структурообразования, протекающие в олигоэфирной матрице, вовлекаются ее неассоциированные блоки из переходных областей. На это указывает смещение температуры стеклования жестких блоков и вырождение релаксационных переходов T_c , которые мы связываем с появлением существования переходных областей в ПУМ на основе ОТМГ-1000.

Влияние размеров краун-эфира прослеживается на кривых 1 и 3, которые соответствуют полимерам с одинаковым химическим строением, но отличающимся размерами макроцикла. Из анализа кривых следует, что ПУМ на основе ДАДБ-24-К-8 характеризуется вдвое более высокой рассеивающей способностью жестких доменов по сравнению с полимером, жесткие блоки которого содержат ДАДБ-18-К-6. Фазовое разделение, протекающее более интенсивно с участием макроцикла ДАДБ-24-К-8, предопределило рост размера большого периода L полимера за счет обеднения межфазных слоев, и это согласуется с результатами калориметрических исследований.

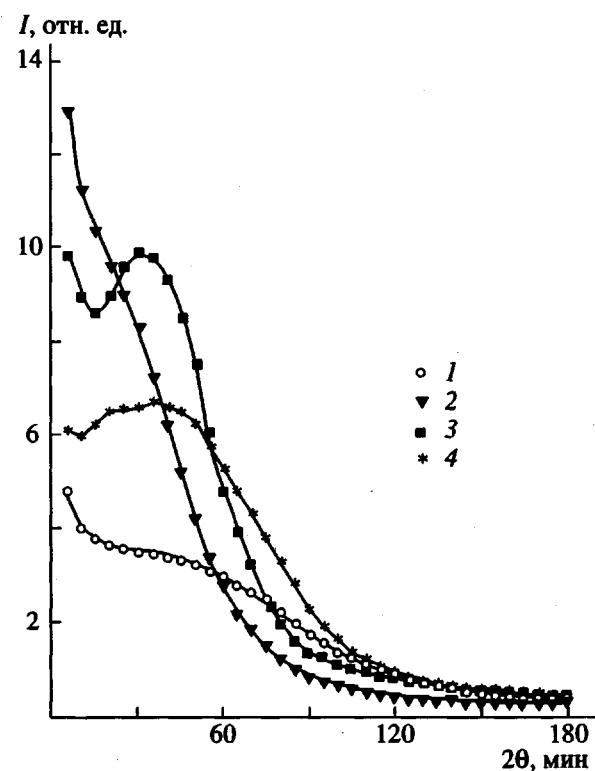


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУМД-1000/24 (1), ПУМД-2000/24 (2), ПУМТ-1000/24 (3), ПУМТ-2000/24 (4).

Увеличение ММ олигогликоловой составляющей полимеров с различными макроциклами приводит к формированию разных состояний надмолекулярной структуры в ПУМ. Это выражается в том, что кривая рассеяния рентгеновских лучей образцом ПУМТ-2000/18 (рис. 1, кривая 2) характерна для сегрегированной структуры, элементы которой образуют последовательно нисходящий ряд по электронной плотности. Кривая 4 (полимер ПУМТ-2000/24) характерна

Таблица 2. Влияние строения ПУМ на их теплофизические свойства и надмолекулярную структуру

Полимер	$T_c^{r, b}$, °C			ΔC_p , кДж/кг град	T_{kp} , °C	T_{pl} , °C	T_c , °C	$T_c^{x, b}$, °C		L , нм
	начальная	конечная	интервал					начальная	конечная	
ПУМТ-1000/18	-66	-53	13	0.07	-	-	-20	68	83	11.0
ПУМТ-1000/24	-75	-56	19	0.09	-	-	14	12	97	17.1
ПУМТ-2000/18	-77	-65	12	0.10	-37	7	-	76	96	20.2
ПУМТ-2000/24	-84	-62	22	0.14	-40	3	-	49	93	20.2
ПУМТ-2000/18Cu	-81	-66	15	0.092	-42	7	-	40	68	16.6
ПУМТ-2000/18Fe	-71	-61	10	0.076	-25	12	-	43	71	23.0
								71	99	

Примечание. $T_c^{r, b}$ и $T_c^{x, b}$ – температура стеклования гибких и жестких блоков.

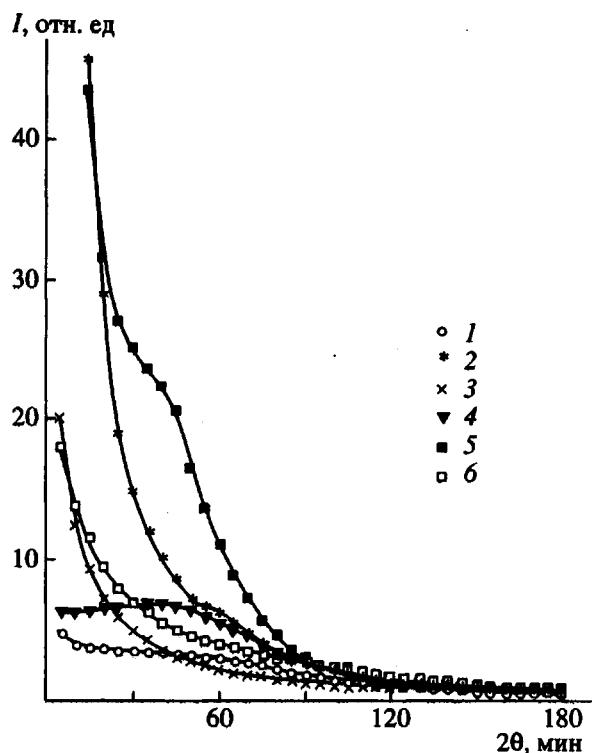


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУМ на основе ОТМГ-1000 с ПУМТ-1000/18 (1), ПУМТ-1000/18Cu (2), ПУМТ-1000/18Fe (3), ПУМТ-1000/24 (4), ПУМТ-1000/24Cu (5), ПУМТ-1000/24Fe (6).

для двухфазной системы: острый интерференционный максимум при $2\theta = 28^\circ$ на дифракционной кривой обычно является следствием двухфазности системы, жесткие домены которой характеризуются узкой дисперсией размеров. Такое существенное изменение состояния структуры ПУМ при замене ДАДБ-18-К-6 на ДАДБ-24-К-8, на наш взгляд, связано не только с изменением числа атомов акцепторов протонов, формирующих макрохелатные комплексы с участием краун-эфиров, но и с изменением их конформации [5].

С целью проверки этого предположения были проведены исследования ПУМ, в которых макролиганды преобразовывались в молекулярные комплексы краун-эфир-соли металла. Выбор в качестве солей хлоридов переходных металлов обусловлен тем, что медь и железо отличаются не только ионными радиусами, величиной электротрицательности, но и валентностью, а, следовательно, и числом анионов, влияние которых на структуру макролигандов, а тем более хелатирующих макролигандов, до настоящего времени не рассматривалось. На рис. 2 приведено семейство кривых малоуглового рассеяния ПУМ, в структуре которых присутствуют макролиганды разного строения. Сравнение соответствующих кривых макромолекулярных металлохелатов на основе

ПУМ и Cu^{2+} или Fe^{3+} , выявляет ряд общих закономерностей. Это относится прежде всего к тому, что формирование надмолекулярной структуры ПУМ под влиянием комплексов макролиганд- Cu^{2+} сопровождается смещением дифракционной кривой и интерференционного максимума на ней в область больших углов. При этом форма кривой и интенсивность рассеяния рентгеновских лучей комплексами свидетельствуют о том, что комплексы ДАДБ-24-К-8- Cu^{2+} обладают высокой внутренней упорядоченностью структуры, элементы которой разделены достаточно узкими межфазными слоями в сравнении со структурой комплексов ДАДБ-18-К-6- Cu^{2+} . Замена катиона меди на катион Fe^{3+} сопровождается резкой гомогенизацией структуры ПУМ, которая, как можно заключить из сопоставления кривых 3, 6 с кривыми 1, 4 и 2, 5 характеризуется более высокой степенью совмещения фаз по сравнению не только со структурой, определяемой комплексами макролиганд- Cu^{2+} , но и структурой исходных образцов.

Сделанные выше выводы находятся в хорошем согласии с результатами калориметрических исследований, приведенными в табл. 2. Из таблицы видно, что преобразование макролигандов на основе краун-эфира ДАДБ-18-К-6 в макрохелаты на основе Cu^{2+} и Fe^{3+} сопровождается экстремальным изменением температур сегментальной релаксации как олигозифирной составляющей $T_c^{\text{r}, 6}$, так и уретанмочевинной составляющей $T_c^{\text{x}, 6}$. Анализ изменений T_c дает основания заключить, что фазовое разделение, инициируемое комплексом ДАДБ-18-К-6- Cu^{2+} обуславливает благоприятные условия для структурообразования в микрообластях олигозифирной матрицы, в результате чего такие ее характеристики, как интервал стеклования ($T = -81 \dots -66$) и температура кристаллизации ($T_{\text{kp}} = -42^\circ\text{C}$) смещаются в более низкотемпературную область по сравнению с ПУМТ-2000/18.

Замещение Cu^{2+} на Fe^{3+} в макрохелате оказывает влияние на микрофазовое разделение, но это влияние на микрообласти разных фаз противоположно рассмотренному выше, как это видно из табл. 2. Характеристики релаксационных и фазовых переходов в микрообластях олигозифирной матрицы и жестких доменов показывают, что в присутствии комплекса ДАДБ-18-К-6- Fe^{3+} происходит частичное совмещение фаз, в результате которого ограничивается сегментальное движение олигозифирных фрагментов и уменьшается их количество в процессе сегментальной релаксации. Это подтверждается сужением интервала стеклования, смещением его в высокотемпературную область и уменьшением скачка ΔC_p при T_c . Исключение части олигозифирных сегментов

из процессов стеклования отразилось также на области кристаллизации олигоэфирных блоков, и на их температуре плавления $T_{\text{пл}}$. Сложный характер процесса расстекловывания жестких блоков, как видно из табл. 2, позволяет считать, что структура жестких доменов включает ядро (плотноупакованные жесткие блоки) и оболочку, образуемую, как предполагается, переходными областями, в которых олигоэфирные фрагменты пронизывают микрообласти жестких блоков.

Отмеченные выше особенности структурообразования в ПУМ в присутствии макрохелатов на основе Cu^{2+} и Fe^{3+} находятся в согласии с выводами, сделанными в работах [1, 2] о том, что при прогнозировании влияния металлов на процессы структурообразования в уретансодержащих полимерах необходимо учитывать не только ионный радиус, электроотрицательность, потенциал ионизации, валентность металла, но и принимать во внимание магнитные характеристики металла, т.е. является ли металл диамагнетиком (Cu) или ферромагнетиком (Fe). В первом случае взаимодействие металла с полярными группами ведет лишь к образованию комплексов металл-макролиганд. Во втором случае, металл-ферромагнетик, находясь в поле подвижных электрических диполей, приобретает магнитные свойства и, таким образом, оказывает и поляризующее действие на полярные группы полимера.

Правильность сделанных выводов подтверждает анализ характера рассеяния рентгеновских лучей ПУМ, содержащими в своих цепях макрохелаты с диамагнетиком и ферромагнетиком (рис. 2 и 3). Сравнение кривых 2 и 5 показывает, что диамагнетик Cu формирует дополнительные элементы сегрегированной структуры в ПУМ, которые наряду с жесткими доменами и олигоэфирной матрицей образуют ряд элементов, электронная плотность которых последовательно изменяется. Рост молекулярной массы ОТМГ или замена ДАДБ-18-К-6 на ДАДБ-24-К-8 приводят к увеличению набора структурных элементов ПУМ, что отражается на характеристиках кривой рассеяния. Влияние ферромагнетика Fe^{3+} на формирование надмолекулярной структуры ПУМ более специфично, как следует из анализа кривых 3, 6 (рис. 2) и 3 (рис. 3). Размытие интерференционного максимума на кривых ПУМ на основе ОТМГ-1000 или его ослабление в полимерах на основе ОТМГ-2000, как и общее снижение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения этими образцами связано, по-видимому, с разрывлением упаковки жестких доменов вследствие взаимодействия полярных групп с магнитными атомами железа, усиленного наличием макрокомплексов.

В работах [5–8] показано, что макромолекулярные металлохелаты способны к ионной прово-

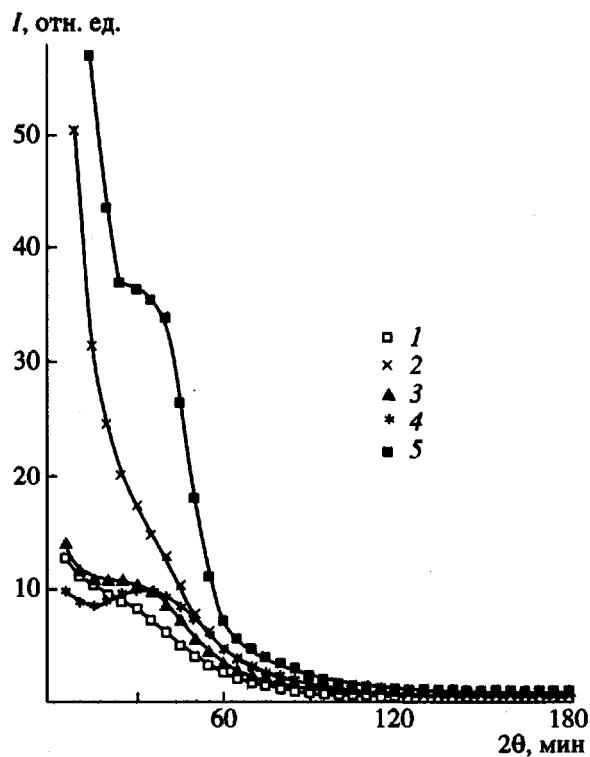


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУМ на основе ОТМГ-2000 с ПУМТ-2000/18 (1), ПУМТ-2000/18Cu (2), ПУМТ-2000/18Fe (3), ПУМТ-2000/24 (4), ПУМТ-2000/24Cu (5).

димости в растворах, причем изменением природы металла, его валентности, концентрации, структуры аниона и т.д. можно оказывать воздействие на характеристики проводимости и тип носителей тока. В настоящей работе было измерено удельное сопротивление изученных ПУМ в зависимости от структуры цепи и природы металла (табл. 3).

В табл. 3 следует отметить, что по сравнению с полимерами, в которых в качестве удлинителей цепи использовались алифатические спирты и диамины и удельное сопротивление которых составляет 10^{14} – 10^{16} Ом/см [14], введение в ПУМ в качестве удлинителей цепи краун-эфирдиаминов приводит к снижению удельного сопротивления на 10^4 – 10^5 Ом/см.

Из данных табл. 3 видно, что величина ρ не претерпевает существенных изменений при переходе элементов химической структуры ПУМ. Эта закономерность нарушается при переходе к ПУМ, цепи которых содержат макрохелаты: наблюдается снижение удельного сопротивления на 10^2 – 10^4 Ом/см в зависимости от природы металла, при этом наличие ферромагнетика в составе комплекса оказывает большее влияние на уменьшение величины ρ по сравнению с диамагнетиком.

Таблица 3. Зависимость удельного сопротивления от строения ПУМ и природы металла в комплексе

Полимер	Состав		Mt ⁿ⁺	ρ, Ом/см (20°C)
	олигоэфир	изоцианат		
ДАДБ-18-К-6				
ПУМТ-1000/18	ОТМГ-1000	ТДИ	—	1.4×10^{10}
ПУМТ-1000/18Cu	»	»	Cu ²⁺	1.5×10^8
ПУМТ-1000/18Fe	»	»	Fe ³⁺	3.0×10^6
ПУМТ-2000/18	ОТМГ-2000	»	—	5.5×10^9
ПУМТ-2000/18Cu	»	»	Cu ²⁺	2.5×10^7
ПУМТ-2000/18Fe	»	»	Fe ³⁺	2.7×10^7
ПУМТ-1000/18	ОПГ-1000	»	—	1.2×10^{10}
ПУМТ-1000/18Cu	»	»	Cu ²⁺	1.8×10^8
ПУМТ-1000/18Fe	»	»	Fe ³⁺	1.0×10^7
ПУМТ-2000/18	ОПГ-2000	»	—	1.1×10^{10}
ПУМТ-2000/18Cu	»	»	Cu ²⁺	2.0×10^7
ПУМТ-2000/18Fe	»	»	Fe ³⁺	6.3×10^6
ДАДБ-24-К-8				
ПУМТ-2000/24	ОТМГ-2000	ДФМДИ	—	1.2×10^{10}
ПУМТ-2000/24Cu	»	»	Cu ²⁺	1.5×10^7
ПУМТ-2000/24Fe	»	»	Fe ³⁺	3.6×10^6

Данные табл. 2 и 3 показывают, что удельное сопротивление полимеров тем меньше, чем больше разность между T_c олигоэфирной матрицы и температурой измерения удельного сопротивления (20°C). Это дает основания полагать, что одним из элементов управления процессом ионной проводимости в ПУМ может быть кинетическая подвижность сегментов цепи, меру и интенсивность которой изменяют химическим строением, температурным и иным воздействием на полимер. Элементами регулирования удельного сопротивления полимеров, содержащих макрохелаты, как следует из анализа данных табл. 3, являются размер полости краун-эфира и наличие кристаллической фазы, образованной олигоэфирной матрицей ПУМ. Такие заключения следуют из сравнения величин ρ композиций ПУМТ-2000/18Cu с ПУМД-2000/24Cu и ПУМТ-2000/18Fe с ПУМД-2000/24Fe, отличающихся соответственно строением краун-эфирдиамина, и композиций ПУМТ-1000/18Cu, ПУМТ-2000/18Cu (аморфные полимеры) и ПУМТ-2000/18Cu (кристаллизующийся полимер).

ются размер полости краун-эфира и наличие кристаллической фазы, образованной олигоэфирной матрицей ПУМ. Такие заключения следуют из сравнения величин ρ композиций ПУМТ-2000/18Cu с ПУМД-2000/24Cu и ПУМТ-2000/18Fe с ПУМД-2000/24Fe, отличающихся соответственно строением краун-эфирдиамина, и композиций ПУМТ-1000/18Cu, ПУМТ-2000/18Cu (аморфные полимеры) и ПУМТ-2000/18Cu (кристаллизующийся полимер).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виленский В.А., Штормель В.И., Керча Ю.Ю., Липатников Ю.Н., Виленская Л.Н. // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. № 10. С. 723.
2. Штормель В.И., Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатников Ю.Н., Виленская Л.Н. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 2. С. 3.
3. Греков А.П., Савельев Ю.В., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1904.
4. Веселов В.Я., Савельев Ю.В., Греков А.П. // Композиц. полимерные материалы. 1993. № 55. С. 3.
5. Hiraoka M. Crown Compounds. Their Characteristics and Applications Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1982. P. 300.
6. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. С. 256.
7. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991. С. 304.
8. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. С. 384.
9. Виленский В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1991.
10. Kolthoff J.M., Wang W.J., Chantooni M.K. // Anal. Chem. 1983. V. 55. № 8. P. 1202.
11. Kratki O. // Z. Electrochem. 1954. B. 58. № 1. S. 49.
12. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
13. Meier D.J. // J. Polym. Sci. C. 1988. V. 26. № 1. P. 81.
14. Кацельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы: Справочник. Л.: Химия, 1978. С. 384.

Polyurethaneureas Based on Crown Ether Diamines: Structure, Properties, and Ionic Conductivity

V. A. Vilenskii, L. A. Goncharenko, Yu. Yu. Kercha, V. I. Shtompel', Yu. V. Savel'ev,
V. Ya. Veselov, A. P. Grekov, and T. N. Ogorodova

Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences, Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine

Abstract—The effect of complexation of Cu²⁺ and Fe³⁺ ions with macromolecular ligands (dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8) incorporated into the main chain of segmented polyurethaneureas on the structure and properties of polymers was studied by small-angle X-ray scattering, differential scanning calorimetry, and measurements of electrical conductivity. The presence of crown ether fragments in the structure of polyurethaneureas was shown to decrease specific resistance of polymers by 4–5 orders of magnitude. In this case, the conductivity of polymer materials may be substantially improved by introducing metal ions because of their complexation with the crown ether fragments of polymer chain.