

УДК 541(64+49):546.56

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ И ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СШИТОГО СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНА

© 1998 г. Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косянчук, В. Ф. Росовицкий, Н. В. Бабкина

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

Поступила в редакцию 12.05.97 г.

Принята в печать 14.07.97 г.

Синтезированы сетчатые полиуретаны, сшитые ионами Cu(II) и ее комплексами с дibenз-18-краун-6 (краун-6), и изучена молекулярная подвижность таких полимеров методом динамической механической спектроскопии. Установлено влияние ионов Cu(II) и ее комплексов с краун-6 на процессы стеклования как в гибких, так и в жестких блоках полиуретанов. По модулю высокоэластичности рассчитаны среднечисленные значения молекулярной массы между узлами сшивки, содержащих ионы меди и ее комплексы с краун-6. Особенности в вязкоупругом поведении в медьсодержащем полимере обусловлены возникновением сшивок различной природы: непосредственно химической связи металла с макромолекулой и за счет образования координационных связей ионов меди с донорными центрами макроцепи. Для полиуретана, сшитого комплексами краун-6 с Cu, наблюдаемые изменения могут быть связаны с пространственной структурой макроцикла, находящегося в узле сшивки.

Введение ионов металлов в полимерные системы приводит к существенному изменению их структуры и свойств [1–4]. Для сшитых сегментированных полиуретанов показано [5, 6], что их свойства определяются как строением макромолекулярных цепей и плотностью сшивки, так и природой узлов. Замена узла сшивки (например, органического на ион металла) может повлиять на процессы структурообразования и молекулярную подвижность в полимере, поскольку ионы металла кроме образования непосредственно химических связей с основной цепью, являются также центрами координирования донорных групп макромолекулы [7, 8]. По-видимому, следует ожидать существенных изменений в релаксационном поведении полиуретанов, если вместо иона металла в узле сшивки находится его комплекс с краун-эфиром. Эти соединения можно рассматривать как промежуточные системы между обычными и топологическими полимерами (поликатенандами, полиротаксанами), поскольку в таких полиуретанах, с одной стороны, краун-эфир пронизывается фрагментом макромолекулы, состоящим из иона металла, который связан химически с макроцепью, а с другой, – этот цикл

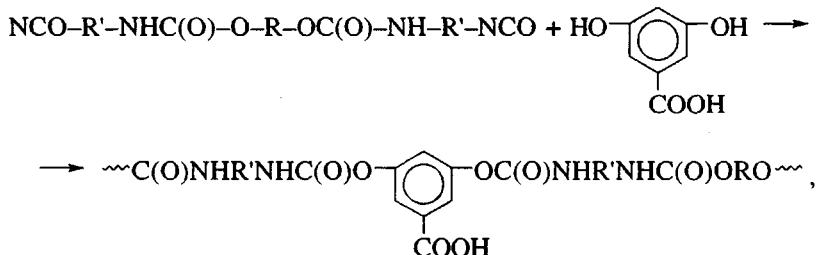
связан еще и координационно с тем же ионом металла. Их низкомолекулярные аналоги описаны в литературе [9, 10] и названы металлокатенандами, а их введение в полимерную молекулу представляет несомненный интерес.

В предлагаемой работе сделана попытка изучить влияние природы узла сшивки (ионы меди(II) или ее комплекса с дibenз-18-краун-6 (краун-6)) на молекулярную подвижность и особенности структуры сегментированного полиуретана. С этой целью были выбраны ПУ на основе олиготетраметиленгликоля с $M = 1000$ (ОТМГ), смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата (65/35) (ТДИ), удлиненных диоксибензойной кислотой (ДОБК), которые затем сшивались ионами меди или ее комплексами с краун-6. Образцы были исследованы методом динамической механической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сегментированные сшитые ПУ синтезировали из линейного карбоксилсодержащего полиуретана (КПУ).

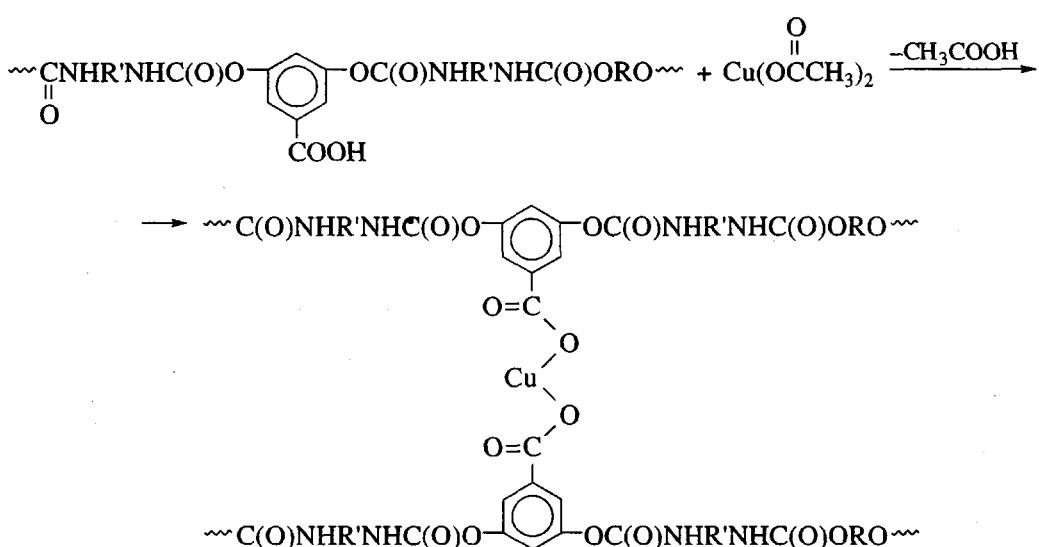
Линейный полиуретан получали смешением эквимольных количеств макродиизоцианата на основе ОТМГ и ТДИ и удлинителя ДОБК в ДМФА при 60°C в течение 4 ч



где $\text{R} = -[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_{13}-(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}' = \text{CH}_3$. Содержание групп COOH в полимере составляло 3.44 мас. % (теоретическое значение 3.54).

Медьсшитый полиуретан (ПУ-1) получали свя-

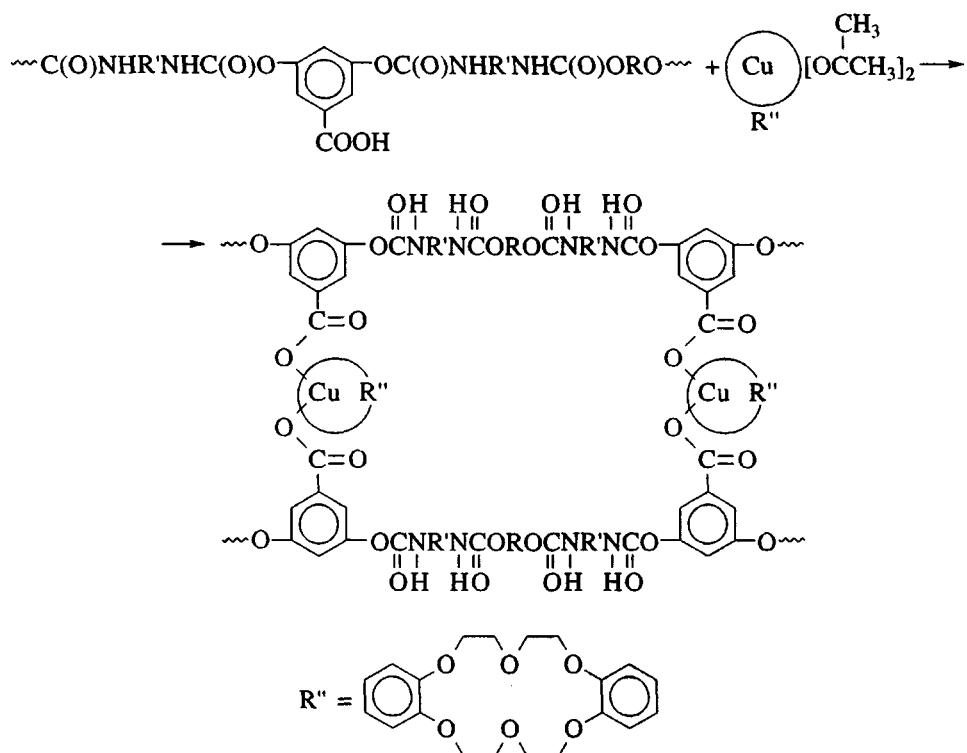
зыванием групп COOH в КПУ ионами Cu(II). Реакцию проводили в ДМФА при 60°C в течение 30 мин. Затем смесь вакуумировали и отверждали полимер при 60°C в течение 15 ч



Содержание Cu(II) при полном связывании групп COOH составляет 2 мол. %. О вхождении металла в полимерную цепь судили по изменениям ИК-спектров ПУ-1 по сравнению с КПУ в области 1400–1600 cm^{-1} , где появляются новые полосы поглощения или изменяется их вид за счет деформационных симметричных и асимметричных колебаний карбоксилат-анионов в ПУ-1, а также существенным изменениям в области валентных колебаний групп

C=O (1700 cm^{-1}).

Синтез полимера с катенандовыми фрагментами (ПУ-2) осуществляли сшиванием КПУ комплексами краун-6 с ионами меди. Такой комплекс предварительно получали, вводя в ДМФА-раствор краун-6 эквимольное количество ацетата Cu(II). Затем этот раствор смешивали с раствором КПУ в ДМФА, перемешивали в течение 30 мин, вакуумировали и отверждали в пленку при 60°C в течение 5 ч



Схема

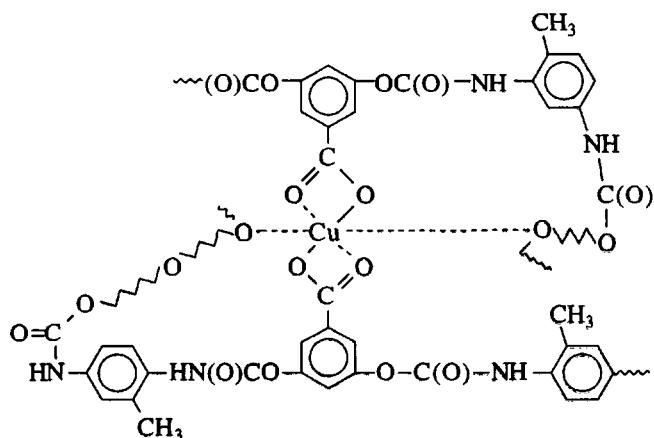
В таком полимере фрагмент полиуретановой сетки между двумя узлами сшивки можно рассматривать как большой цикл, который пронизывает другой – краун-эфир. Оба цикла связаны между собой ионами меди.

Динамические механические измерения проводили на частотном релаксометре [11] на частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Температурный диапазон измерений $-150 \dots +200^\circ\text{C}$. Скорость сканирования составляла 1 град/мин. Для измерения динамического модуля упругости и механических потерь $\tan \delta$ использовали пленки размером $0.5 \times 5 \times 60$ мм.

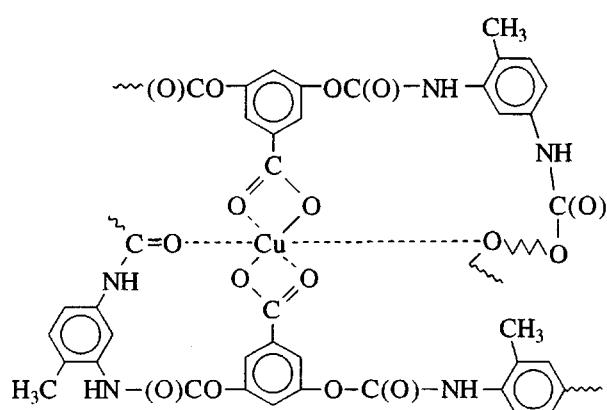
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований молекулярной подвижности методом динамической механической релаксации приведены на рис. 1. Для линейного КПУ наблюдается традиционный вид функций $\tan \delta = f(T)$ и $E' = f(T)$, который свидетельствует о незначительной сегрегации между гибкими и жесткими блоками полиуретана (рис. 1а). Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь следует, что температура стеклования

в гибком блоке полиуретанов практически не зависит от введения $\text{Cu}(\text{II})$ и ее комплексов с краун-эфиром в полиуретан и составляет -20°C . Однако наличие ионов меди и ее комплексов с краун-6 существенно сказывается на характере максимумов потерь. Так, для ПУ-1 размытый пик потерь (рис. 1б) может быть связан с образованием в системе различных комплексов ионом $\text{Cu}(\text{II})$ за счет возникновения донорно-акцепторных связей между Cu и атомами кислорода, находящихся в цепи гибких и жестких блоков



или



В то же время для ПУ-2 наблюдается сужение максимума $\text{tg } \delta$ по сравнению с ПУ-1 (рис. 1в). Этот эффект может быть обусловлен тем, что ион меди в основном связан координационными связями с кислородными атомами краун-эфира, вследствие чего взаимодействие иона металла с цепью полимера ослаблено (см. приведенную выше схему). Следует отметить появление на температурной зависимости тангенса угла механических потерь ПУ-1 и ПУ-2 восходящих ветвей максимумов, соответствующих расстекловыванию в жестких блоках полиуретанов, и отсутствие его в КПУ. В случае ПУ-2 при 160°C проявляется максимум $\text{tg } \delta$, обычно наблюдающийся в хорошо сегрегированных ПУ и приписываемый к расстекловыванию в жестком блоке. Данный факт косвенно указывает на более высокую степень микрофазового разделения в ПУ-1 и ПУ-2 по сравнению с КПУ. Возрастание степени сегрегации между жесткими и гибкими блоками ПУ для этих же образцов были получены нами также и методом РСА [12].

Таким образом, результаты исследований механических потерь позволили установить влияние ионов Cu(II) и ее комплексов с краун-6 на молекулярную подвижность как в гибком, так и в жестком блоке, а также на процессы микрофазового разделения в сегментированных полиуретанах.

Как известно, для сшитых полимерных систем характерно проявление плато высокоэластичности на кривых температурной зависимости динамических модулей упругости. Если для КПУ в области температур выше 50°C наблюдается монотонное падение величины E' , характерное для линейных систем (рис. 1г), то для ПУ-1 и ПУ-2 имеет место образование характерного плато на функции $E' = f(T)$, где величина E' не изменяется (рис. 1д, 1е). Используя стандартное уравнение из теории высокоэластичности $M_c = 3\rho RT/E_\infty$,

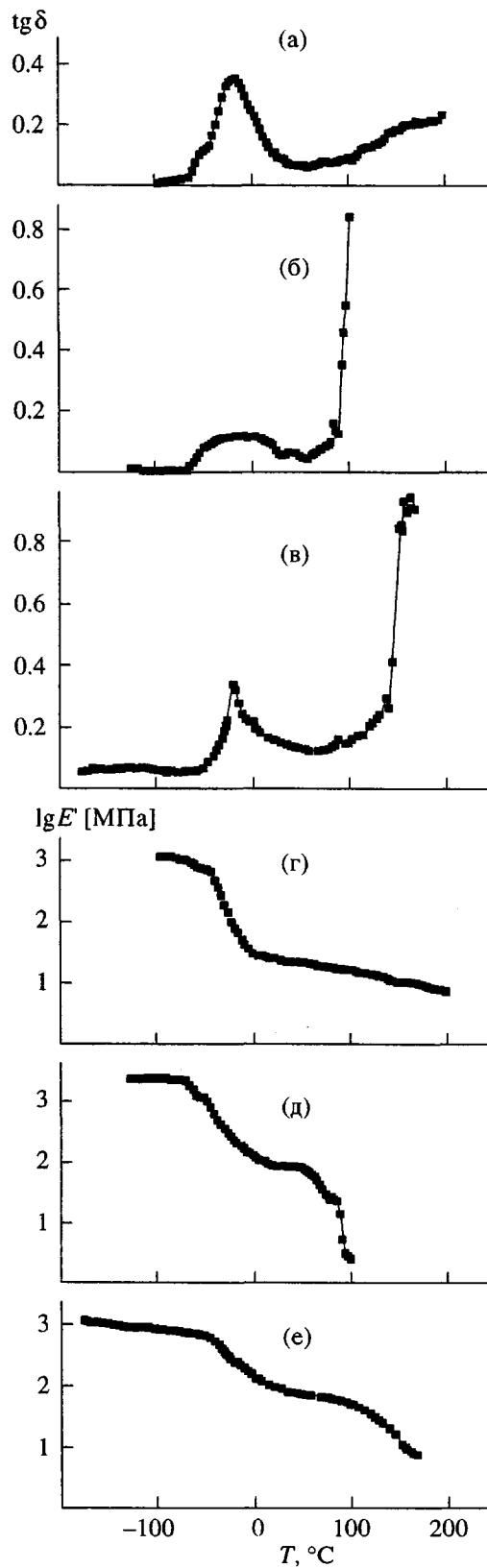


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь (а–в) и динамического модуля упругости E' (г–е) для КПУ (а, г), ПУ-1 (б, д) и ПУ-2 (в, е).

связывающее равновесный модуль упругости с плотностью сшивок, рассчитали среднечисленные значения молекулярной массы между узлами сшивок M_c полиуретанов, содержащих как ионы Cu(II), так и ее комплекс с краун-6. Так, M_c для ПУ-1 составляет ~200, а ПУ-2 ~220. Из сравнения этих значений с M_c сетчатого полиуретана той же природы, но сшитого триметилопропаном (1040) [7], следует, что для металлодержащих полиуретанов эта величина значительно ниже. Для ПУ-1 такое уменьшение M_c может быть обусловлено образованием координационных связей иона Cu(II) с различными донорными атомами макроцепи, которые следует рассматривать как квазисшивки. Для ПУ-2 такое понижение следует связать с пространственной структурой макроцикла, находящегося в узле сшивки (комплекс Cu с краун-6). Как следовало ожидать, повышение температуры приводит к разрушению координационных связей в ПУ-1, что вызывает резкое понижение величины E' (рис. 1д). Для ПУ-2 этот процесс менее выражен (рис. 1е) вследствие значительно большей устойчивости комплексов ионов металлов с краун-эфирами [13].

Таким образом, проведенные исследования релаксационных свойств сегментированных ПУ, сшитых как ионами меди(II), так и ее комплексами с краун-6, показали их заметное влияние на молекулярную подвижность как в гибких, так и в жестких блоках ПУ. Установлено возникновение в медьюшитом ПУ сшивок различной природы: непосредственной химической связи металла с макромолекулой и за счет образования координационных связей между Cu и донорными центрами макроцепи. В ПУ, сшитом комплексами Cu с краун-6, изменение эффективной плотности сшивок происходит из-за наличия в узле сшивки объемного макроцикла. В этом случае координирована-

ние Cu(II) происходит в основном с атомами кислорода краун-эфира, приводящему к образованию устойчивых комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding Y.S., Register R.A., Yang Chang-zheng, Cooper S.L. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1213.
2. Ding Y.S., Register R.A., Yang Chang-zheng, Cooper S.L. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1221.
3. Chi-Li, Register R.A., Cooper S.L. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1227.
4. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Косенко Л.А., Низельский Ю.Н., Розовицкий В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 129.
5. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
6. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
7. Низельский Ю.Н., Воропаева Н.Л., Липатова Т.Э. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 5. С. 535.
8. Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Розовицкий В.Ф., Привалко Э.Г., Маслак Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 793.
9. Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.P., Kern J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 30. P. 3043.
10. Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.P., Weiss F.J. // J. Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 20. P. 22.
11. Розовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 85.
12. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Виленский В.А., Липатова Т.Э., Штомпель В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1110.
13. Хираока М. Краунсединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986.

Effect of Copper Ions and Complexes with Crown Esters on the Molecular Mobility of Cross-Linked Segmented Polyurethane

Yu. S. Lipatov, L. F. Kosyanchuk,
V. F. Rosovitskii, and N. V. Babkina

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

Abstract—Network polyurethanes cross-linked by copper(II) ions and complexes with dibenzo-18-crown-6 (crown-6) were synthesized and the molecular mobility in these polymers was studied by the method of dynamic relaxation spectroscopy. The effects of Cu(II) ions and Cu(II)-crown-6 complexes on the glass transition in both flexible and rigid PU blocks was determined. Using the values of storage modulus measured in the rubberlike state, the average molecular mass between cross-links containing Cu(II) ions and Cu(II)-crown-6 complexes was calculated. It was established that some features of the viscoelastic properties of copper-containing polymers are caused by the appearance of the cross-links of different types, formed either by direct chemical bonds between metal atoms and macromolecules or by the coordination bonds between copper ions and electron-donor centers in macrochains. The changes observed in PU cross-linked by Cu(II)-crown-6 complexes can be related to the spatial structure of macrocycles occurring in the cross-link sites.