

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УЗЛОВ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ 3d-МЕТАЛКООРДИНИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

© 1998 г. И. М. Давлетбаева*, А. П. Рахматуллина*, П. А. Кирпичников*, А. И. Кузав**

*Казанский государственный технологический университет.

Факультет полимеров

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 01.07.97 г.

Принята в печать 22.10.97 г.

Исследованы особенности формирования узлов пространственной полимерной сетки 3d-металлокорднированных полиуретанов, которые получены путем введения биядерных координационных соединений 3d-металлов (Fe, Cu) в систему. Определены молекулярно-массовые характеристики продуктов, образующихся в реакции уретанообразования вплоть до точки геля и установлены некоторые кинетические параметры процесса. Металлокомплекс взаимодействует с преполимером на основе простого или сложного олигоэфирдиола и 2,4-толуилендиизоцианата, содержащим концевые группы NCO, путем удлинения цепи за счет реакции азообразования и координационного связывания 3d-иона с уретановыми и сложноэфирными группами соседних цепей, приводящего к образованию узлов разветвления.

ВВЕДЕНИЕ

Путем взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с галогенидами переходных металлов в среде малополярных органических растворителей получены полиядерные координационные соединения азопроизводных ТДИ (МК ТДИ) [1], которые наряду со сложными олигоэфирдиолами и послужили исходными компонентами для синтеза 3d-металлокорднированных полиуретанов (ПУМК). ПУМК отверждали без использования специальных сшивающих агентов. Вместе с тем применение этого метода для получения литьевых полиуретанов имеет ограничения, связанные с необходимостью введения в уретанообразующую систему растворителя и последующей его отгонки.

Проведенные в работах [1–3] исследования взаимодействия ТДИ с галогенидами 3d-металлов позволили не только установить схему получения и строение МК ТДИ, но и поставить задачу разработки принципиально нового варианта синтеза ПУМК, при котором исключалось бы использование каких-либо органических растворителей, а также наметить пути ее решения. Для этого прежде всего учитывалась возможность участия хлоридных мостиков, связывающих 3d-ионы в МК ТДИ в процессе формирования узлов пространственной сетки ПУМК. Выбор природы центрального иона 3d-металла определялся способностью последнего участвовать в окисли-

тельно-восстановительных процессах. Потенциальный лиганд в свою очередь должен быть хорошим растворителем галогенидов 3d-металлов и обладать способностью восстанавливать их до соединений с более низкими степенями окисления соответствующих элементов. Кроме того, лиганд, равно как и полученный на его основе металлокомплекс, должны образовывать гомогенную fazу с уретанообразующей системой, обладать малой токсичностью, быть доступными и дешевыми.

В результате в качестве исходных соединений 3d-металлов нами были использованы CuCl_2 и FeCl_3 как наиболее доступные и дешевые из галогенидов металлов переменной степени окисления, а в качестве лиганда – $\text{N,N}'\text{-диэтилгидроксиламин}$ (ДЭГА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав, ММ и ММР 3d-металлокорднированных полиуретанов исследовали методом ГПХ на хроматографе GPC-200 фирмы "Waters Associates" с тремя последовательно включенными колонками, заполненными стирогелями (Set B: 3×10^3 , 5×10^4 , 5×10^5 Å). Элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°C. Пробу вводили в течение одного счета по шкале прибора. Молекулярно-массовые характеристики определяли по универсальной калибровочной зависимости

Таблица 1. Эффективные константы скорости реакций в системе ПОТМГ-2.0 ТДИ-ТМП-(CuCl₂-ДЭГА) при различном содержании CuCl₂, ДЭГА и ТМП (80°C)

Система	CuCl ₂ , мас. %	ДЭГА, мас. %	ТМП, моли	<i>k</i> _{эфф} , л/(моль с)
1	—	6.70	—	1.81 × 10 ⁻⁴
2	0.1	0.07	—	1.09 × 10 ⁻⁵
3	0.3	0.20	—	1.67 × 10 ⁻⁵
4	1.0	0.67	—	2.95 × 10 ⁻⁵
5	2.0	1.34	—	5.73 × 10 ⁻⁵
6	5.0	3.35	—	6.10 × 10 ⁻⁵
7	10.0	6.70	—	6.30 × 10 ⁻⁵
8	—	—	0.66	1.11 × 10 ⁻⁴
9	0.1	0.07	0.66	1.19 × 10 ⁻⁴
10	0.3	0.20	0.66	2.26 × 10 ⁻⁴
11	1.0	0.67	0.66	3.33 × 10 ⁻⁴
12	2.0	1.34	0.66	4.17 × 10 ⁻⁴
13	5.0	3.35	0.66	5.61 × 10 ⁻⁴
14	10.0	6.70	0.66	6.62 × 10 ⁻⁴

Примечание. Мольное соотношение CuCl₂ : ДЭГА поддерживалось постоянным и составляло 1 : 1; в таблице дано содержание CuCl₂ и ДЭГА, введенных в уретанообразующую систему в составе модифицирующей добавки.

между объемами удерживания V_R и размером вандер-ваальсового объема полимерных молекул ΔV . Последний рассчитывали по инкрементным объемам атомов с учетом типа образованных связей [4]. Объем атома описывается сферой с межмолекулярным (ван-дер-ваальсовым) радиусом R . Сумма межмолекулярных радиусов двух валентно-связанных атомов всегда больше, чем расстояние между их центрами, которое равно длине связи d_i . Тогда инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома можно вычислить по формуле

$$\Delta V_i = 4/3\pi R^3 - \Sigma 1/3\pi h_i^2 (3R - h_i) \quad (1)$$

Здесь ΔV_i – инкременты объемов атомов и групп атомов; h_i – высота сегмента, вычисляемого по формуле $h_i = R - (R^2 + d_i^2 - R_i^2)/2d_i$, где R – межмолекулярный радиус рассматриваемого атома; d_i – длины связей между двумя атомами; R_i – межмолекулярные радиусы соседних валентно-связанных атомов. Объемы молекул неорганических соединений рассчитывали с учетом ионных радиусов [5]. Для построения универсальной калибровочной зависимости использованы результаты по ГПХ олигостиролов [6], олигомеров пропиленоксида и октеноксида с различными функциональными группами.

Кинетику уретанообразования контролировали по расходованию изоцианатных групп. Их теку-

щую концентрацию определяли ИК-спектроскопически на фурье-спектрометре "Perkin-Elmer" (модель 16 PC FT-IR) путем измерения интенсивности полосы поглощения 2275 см⁻¹ на разных глубинах превращения и ее соотнесению с калибровочной зависимостью. Пробы растворяли в ацетоне. Толщина аналитической кюветы составляла 0.022 см. Обработку кинетических кривых проводили в координатах необратимой реакции второго порядка [7, 8].

Полиэтиленбутиленгликольадипинат (ПЭБА) с $M = 2000$, полиокситетраметиленгликоль (ПОТМГ) с $M = 1000$ и 1,1,1-триметилолпропан (ТМП) освобождали от остаточной влаги путем нагревания при 100°C при давлении 5 мм рт. ст. до содержания влаги 0.03%. ТДИ и ДЭГА очищали вакуумной перегонкой.

Кристаллогидрат CuCl₂ · 2H₂O квалификации ч. д. а. обезвоживали, нагревая в течение 6 ч при 120°C. FeCl₃ получали релаксацией газообразного хлора с железной окалиной, биядерные металлокомплексные соединения – взаимодействием CuCl₂ или FeCl₃ с ДЭГА при их эквимольном соотношении.

Синтез 3d-металлоординарированных полиуретанов осуществляли вводя металлокомплексы в преполимер при 80°C. Последний получали взаимодействием простого или сложного олигоэфирдиола и ТДИ при мольном соотношении реагентов 1 : 2 и температуре 80°C. За время окончания синтеза преполимера принимали момент достижения 50%-ной конверсии групп NCO. Отвечающий агент – ТМП вводили в преполимер сразу же после введения в него металлокомплекса. Мольное соотношение изоцианатных групп преполимера и гидроксильных групп ТМП составляло 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ДЭГА может являться как сильным и ионизирующим растворителем, так и активным восстановителем [9]. Согласно специальному проведенным исследованиям, в ДЭГА растворяются только галогениды 3d-металлов, в которых соответствующие элементы имеют высшую степень окисления [10]. Растворение связано с окисительно-восстановительной реакцией, вследствие которой ионы металла понижают состояние окисления, а ДЭГА окисляется до нитрона. На основе нитрона и образовавшейся Cu(I) формируются связанные хлоридными мостиками биядерные комплексы. Аналогичные явления наблюдаются и в случае взаимодействия FeCl₃ с ДЭГА.

Ниже приведены результаты изучения закономерностей взаимодействия разработанной металлокомплексной системы (CuCl₂-ДЭГА) с

Таблица 2. Изменение параметров ММР в процессе уретанообразования в системе ПЭБА–2.0 ТДИ–1.0 мас. % CuCl₂ (CuCl₂ введен в составе модифицирующей добавки (CuCl₂–ДЭГА); [CuCl₂] : [ДЭГА] = 1 : 1, T = 80°C)

Время реакции, ч	$\bar{M}_n \times 10^{-2}$	$\bar{M}_w \times 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Низкомолекулярная фракция, %
0.15	29	47	1.6	18.9
0.50	30	49	1.6	15.9
1.15	36	63	1.7	9.1
1.30	40	70	1.8	8.8
1.80	44	81	1.8	6.6
2.70	53	99	1.9	7.0
6.0	80	241	2.7	3.0
9.40	125	315	2.5	2.3
24.0	210	762	3.6	4.1
30.0	228	867	3.8	2.7

Примечание. Параметры молекулярно-массового распределения ПЭБА: $\bar{M}_n = 2100$, $\bar{M}_w = 4130$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.0$.

преполимером на основе простого олигоэфирдиола – ПОТМГ и ТДИ, содержащим концевые изоцианатные группы. В качестве отвердителя использовали ТМП.

Выяснить механизмы протекающих здесь процессов позволил прежде всего анализ эффективных констант скорости реакций $k_{\text{эфф}}$ в системах преполимер–0.66 ТМП–(CuCl₂–ДЭГА), преполимер–0.66 ТМП, преполимер–(CuCl₂–ДЭГА), преполимер–ДЭГА, приведенных в табл. 1.

Согласно приведенным в табл. 1 данным, величина $k_{\text{эфф}}$ в системе преполимер–ДЭГА (система 1) близка к эффективной константе скорости взаимодействия преполимера с ТМП (система 8) и оказалась выше таковой для системы преполимер–(CuCl₂–ДЭГА) (система 2). Эти результаты подтверждают то, что при растворении CuCl₂ в ДЭГА при их эквимольном соотношении в реакционной системе практически отсутствует свободный ДЭГА. Образующийся комплекс вступает в реакцию с преполимером, величина $k_{\text{эфф}}$ которой на порядок меньше эффективной константы скорости уретанообразования. С увеличением содержания в системе преполимер–(CuCl₂–ДЭГА) CuCl₂, вводимого в составе модифицирующей добавки CuCl₂–ДЭГА, величина $k_{\text{эфф}}$ заметно повышается.

Таблица 3. Изменение параметров ММР в процессе уретанообразования в системе ПОТМГ–2.0 ТДИ–(CuCl₂–ДЭГА) при различных концентрациях CuCl₂ ([CuCl₂] : [ДЭГА] = 1 : 1, T = 80°C)

[CuCl ₂], мас. %	Время, ч	$\bar{M}_n \times 10^{-2}$	$\bar{M}_w \times 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
–	–	12	19	1.6
	1.0	22	36	1.6
	19.0	28	65	2.3
	36.5	34	105	3.1
	64.5	38	202	5.3
0.3	1.0	25	44	1.8
	15.0	41	128	3.1
	16.5	41	135	3.3
	18.0	37	150	4.1
	20.3	40	160	4.0
	23.0	47	245	5.2
	37.5	44	556	12.6
1.0	1.0	22	37	1.7
	5.0	26	50	1.9
	22.5	32	295	9.2
	34.0	37	524	14.2
	38.0	42	697	16.6
2.7	1.0	25	49	2.0
	3.0	28	91	3.3
	6.5	32	112	3.5
	17.2	38	299	7.9
	20.0	42	432	10.3
	21.3	46	601	13.1
5.0	0.7	29	60	2.1
	2.5	34	79	2.3
	4.0	44	147	3.3
	6.3	45	210	4.7
8.0	0.5	32	105	3.3
	1.0	37	139	3.8
	1.8	39	208	5.3

Примечание. Параметры молекулярно-массового распределения ПОТМГ: $\bar{M}_n = 1200$, $\bar{M}_w = 1900$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.6$.

В случае введения в систему сшивющего агента эффективная константа скорости реакции при низком содержании хлорида металла (системы 9, 10) практически определяется скоростью реакции уретанообразования, при дальнейшем увеличении содержания CuCl₂ (системы 11–14), значение $k_{\text{эфф}}$, так же, как и для систем 4–7, приведенных в табл. 1, возрастает.

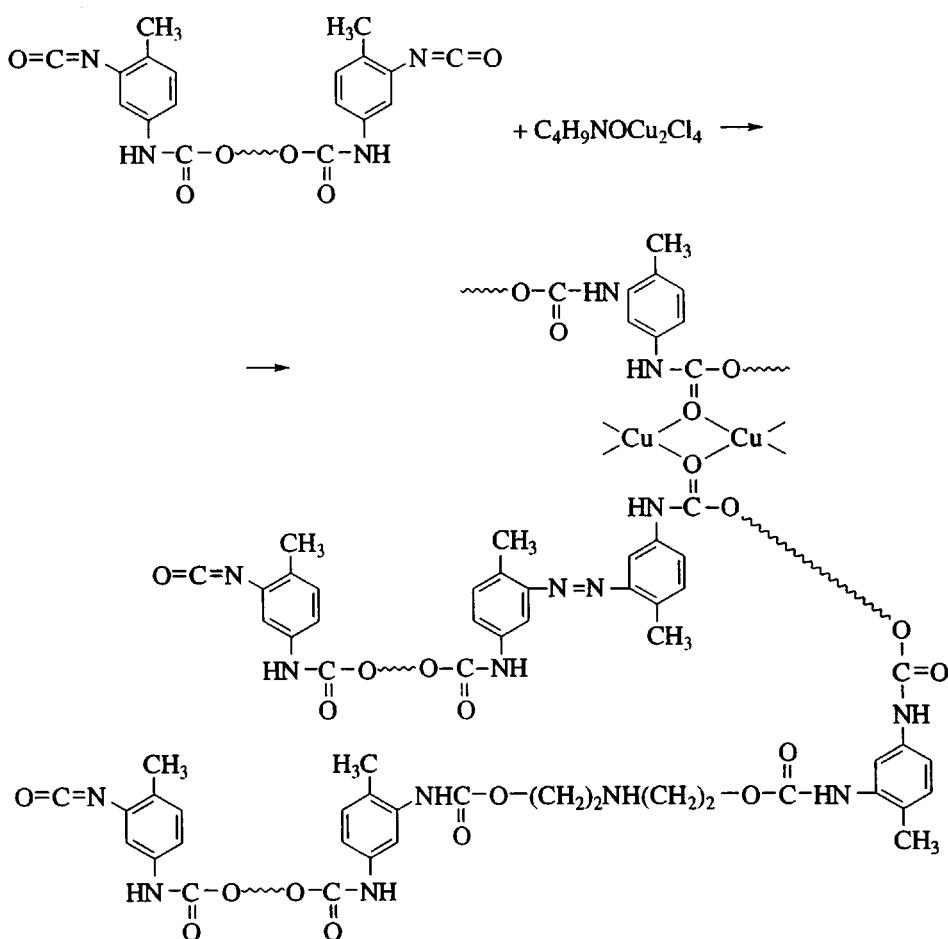
Полученные результаты были проанализированы в сравнении с изменением во времени значений \bar{M}_w , \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n для систем преполимер–(CuCl₂–ДЭГА) как на основе простого, так и на основе сложного олигоэфирдиолов (табл. 2, 3). В качестве сложного олигоэфирдиола использовали ПЭБА, а в качестве простого – ПОТМГ.

В табл. 2 представлены данные по ММР для высокомолекулярной части, полученные после выделения из хроматограммы пика низкомолекулярной фракции. Содержание пика вычисляли по отношению площади под хроматограммой низкомолекулярной части к площади всей хроматограммы. Как видно из табл. 2 и 3, в обоих случаях в процессе взаимодействия между компонентами идет значительное нарастание ММ до точки геля. При использовании системы на основе простого олигоэфирдиола гелеобразование наступает позже, чем в случае системы на основе сложного олигоэфирдиола. С увеличением содержания хлорида металла уменьшаются время начала гелеобразования и ММ в точке геля.

Из совокупности представленных результатов можно заключить, что в результате взаимодействия преполимера, содержащего концевые изоцианатные группы, с раствором CuCl_2 в ДЭГА идет удлинение цепочки преполимера за счет реакции азообразования по группам NCO. Однако достижение высоких значений M_w даже при незначи-

тельном содержании модифицирующей системы CuCl_2 -ДЭГА нельзя связать с протеканием только этой реакции. Очевидно, что вводимая металлокомплексная система принимает участие в процессе взаимодействия с преполимером как в результате удлинения цепи за счет азообразования, так и вследствие координационного взаимодействия 3d-иона с уретановыми и сложноэфирными группами соседних цепей, внося вклад в рост ММ и образование узлов ветвления. Возможность образования ветвящихся цепей подтверждается и данными по полидисперсности, приведенными в табл. 2 и 3. Высокие значения M_w/M_n , свидетельствуют о сложной топологической структуре данных уретанообразующих систем вблизи точки гелеобразования. Следует также учесть возможное удлинение уретановой цепи диэтаноламином, выделяющимся по мере азообразования.

Схему процессов, протекающих при формировании пространственной полимерной сетки в изученных уретанообразующих системах можно представить следующим образом:



При взаимодействии биядерного комплекса меди с концевыми изоцианатными группами препо-

лимера образуются азогруппы, координирующиеся затем Cu(I) . В результате происходит быстрое

наращивание ММ полимера. После некоторого критического значения ММ, сильно превышающей ее величину в точке гелеобразования для контрольного немодифицированного полиуретана, наступает отверждение. Роль узлов пространственной сетки, очевидно, выполняют координационные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давлетбаева И.М., Бурмакина Г.В., Кузав А.И., Рахматуллина А.П., Чугунов Ю.В. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 8. С. 1726.
2. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 4. С. 618.
3. Давлетбаева И.М., Храмов А.С., Фролова Е.Н., Кузав А.И., Целикова Е.Н., Дело М. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 254.
4. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т.1.
6. Кузав А.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
8. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978.
9. Моисеев В.В., Полуэтков И.Т. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов. Тематический обзор ЦНИИТЭНЕФТЕХим. М., 1980.
10. Пат. 2028318 Россия. 1995 // Б.И. 1995. № 4. С. 138.

Formation of Junctions in the Three-Dimensional Network of 3d Metal-Coordinated Polyurethanes

I. M. Davletbaeva*, A. P. Rakhmatullina*, [P. A. Kirpichnikov]*, and A. I. Kuzaev**

* Department of Polymers, Kazan State Technical University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

** Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Formation of junctions in the three-dimensional polymer network of 3d metal-coordinated polyurethanes obtained by adding binuclear coordination compounds of 3d metals (Fe, Cu) to the system was studied. The molecular mass characteristics of the products produced by the reaction of urethane formation up to the gel point were determined, and some kinetic parameters of the process were estimated. A metal complex reacts with a prepolymer based on oligo(ether diol) or oligo(ester diol) and tolylene 2,4-diisocyanate bearing NCO terminal groups by means of chain lengthening through the reaction of azo formation and coordination binding of 3d ions to the urethane and ester groups of neighboring chains to form branching junctions.