

УДК 541(64+49):539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ, СШИТЫХ ИОНАМИ Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} И ИХ КОМПЛЕКСАМИ С КРАУН-ЭФИРАМИ

© 2003 г. Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Л. Н. Перепелицына

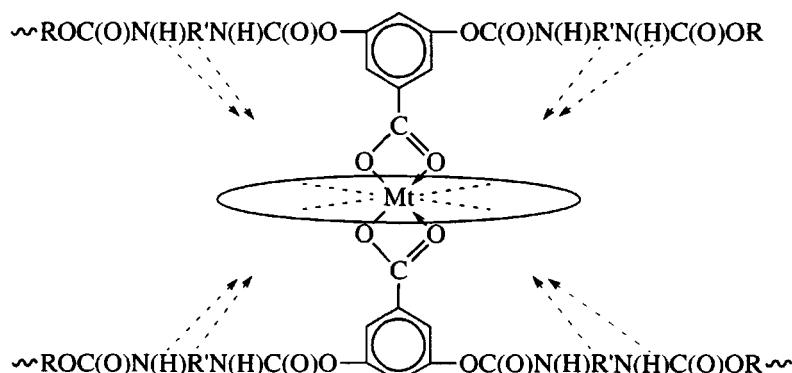
Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48Поступила в редакцию 04.12.2002 г.
Принята в печать 13.03.2003 г.

Исследованы механические свойства ПУ, сшитых ионами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и их комплексами с краун-эфирами. Механические свойства ПУ зависят от того, какой металл находится в узле сшивки. Механические свойства ПУ, содержащих краун-эфиры в узлах сшивки, в значительной степени определяются способностью макроциклов к комплексообразованию с ионами металлов, приводящих к ослаблению взаимодействия ион металла–полимерная цепь.

Наличие иона металла в полимерной цепи в значительной степени определяет структуру и свойства полимеров [1–4]. В литературе подробно рассмотрены многочисленные способы введения металла в полимерную цепь, в частности, в монографии [1] описан широкий набор различного рода металлоконтактных мономеров, образованных за счет как ионного, так и координационного связывания ионов металлов с соответствующими лигандами, содержащими двойную связь. Известны также полиядерные координационные соединения дизоцианатов с галогенидами переходных металлов, которые используются в синтезе ПУ [5–7]. Нами были получены сшитые ПУ, в которых ионы металла находятся в узлах сшивки и связаны с цепью ионными связями [8–10]. На примере ПУ, сшитого ионами Cu^{2+} , было показа-

но, что нахождение металла в узле сшивки ПУ в значительной степени определяет особенности структуры, влияет на молекулярную подвижность и процессы старения [11–13]. Можно предположить, что замена одного металла на другой в узле сшивки должна сказаться на свойствах указанных полимеров (в частности, механических).

Кроме того, замена иона металла на его комплексы с краун-эфирами также может отразиться на механических характеристиках полимеров. Их можно рассматривать в качестве металлокатиондов, в которых краун-эфиры содержат в своей полости ион металла, химически связанный в свою очередь с двумя полимерными цепями. Сам ион металла координационно соединен с атомами кислорода краун-эфира. Такой узел сшивки можно схематически изобразить следующим образом [14]:



(Mt = Ni, Cu, Zn).

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).

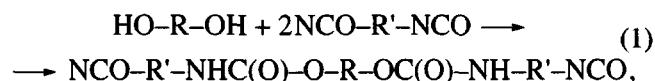
В данной работе была предпринята попытка оценить влияние ионов 3d-металлов и их комплексов с краун-эфирами на механические свойства ионосшитых ПУ.

В качестве объектов исследования выбраны ПУ на основе макродиизоцианата, полученного из олиготетраметиленгликоля М-1000 (**ОТМГ**), и смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов (**ТДИ**) (35 : 65), удлиненного α -резорциловой кислотой, которые затем сшивали ионами Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и их комплексами с дibenзо-18-краун-6 (ДБ-18-К-6) и дibenzo-24-краун-8 (ДБ-24-К-8).

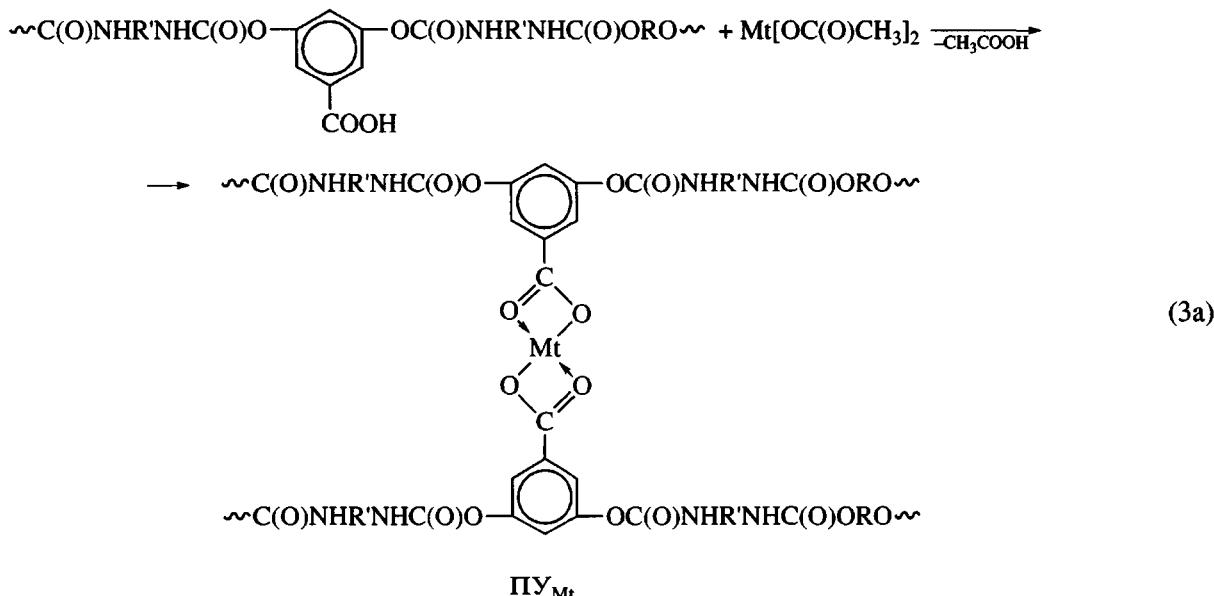
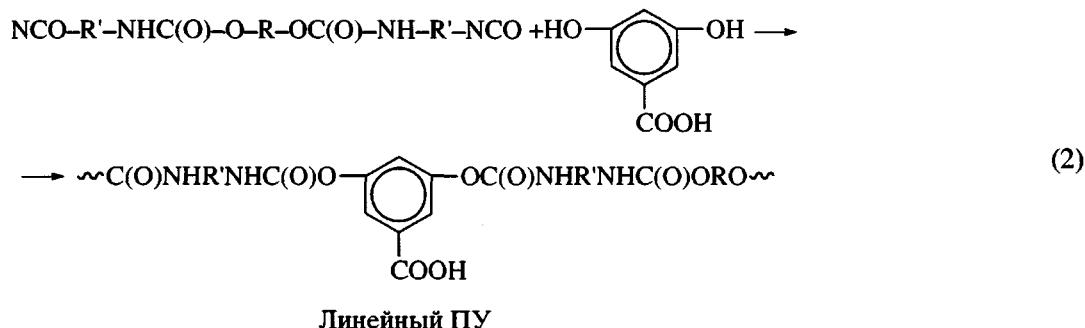
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПУ-сетки синтезировали сшиванием линейного ПУ, содержащего карбоксильные группы, с помощью ацетата меди (цинка, никеля) или комплекса ацетат соответствующего ме-

талла с ДБ-18-К-6 или ДБ-24-К-8. Детальное описание синтеза и идентификация образующихся полимеров приведены в работах [14, 15]. Все реагенты для синтеза ПУ очищали и сушили. Реакции образования сшитых ПУ показаны ниже.



где $\text{R} = -[(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_{13}-(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}' = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$.



($\text{Mt} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$);

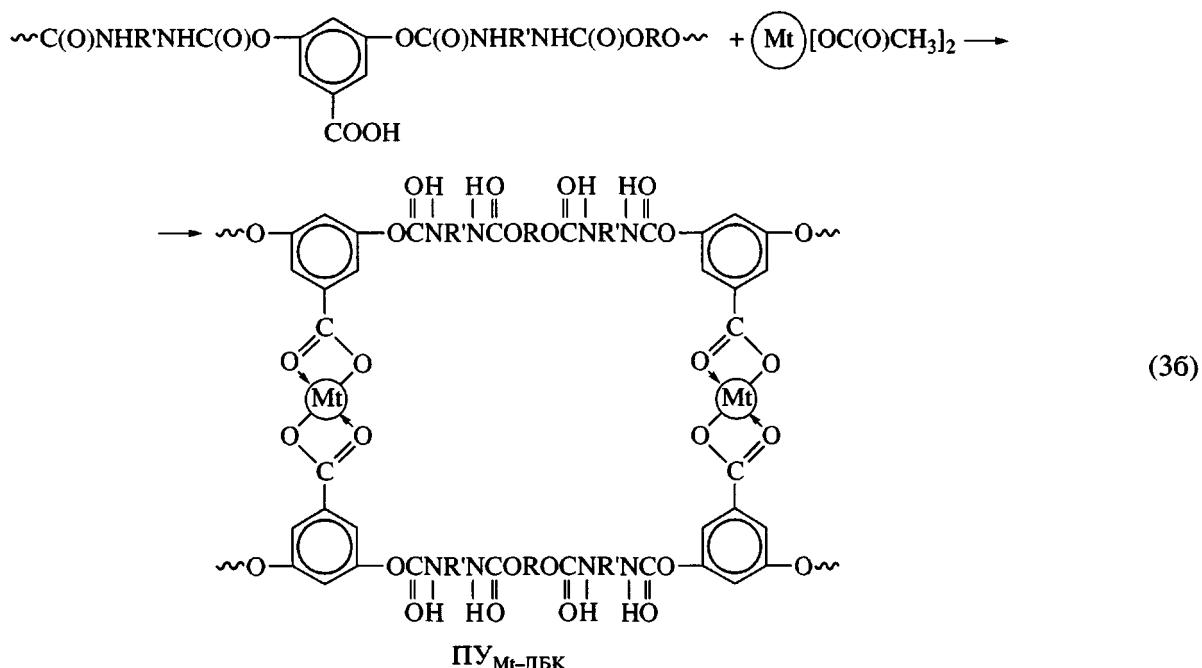


Схема 1

Здесь $\textcircled{1} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, $\textcircled{2} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$.

Вначале синтезировали изоцианатный продукт реакции ОТМГ с ТДИ при соотношении 1 : 2. Полученный олигомер обрабатывали эквивалентным количеством α -резорциловой кислоты в растворе ДМФА в присутствии дибутилдилурина олова в качестве катализатора с образованием карбоксилсодержащего линейного ПУ. Сшифтованные полимеры получали реакцией линейного ПУ с ацетатами меди, никеля, цинка или их комплексами с краун-эфирями. Полимерные пленки отливали из реакционной массы в ДМФА на предварительно обработанную антиадгезивом стеклянную подложку. Процесс отверждения проходил при 60°C в течение 15 ч. Полученные пленки сушили под вакуумом (130–250 Па) при 60°C до постоянной массы. Методом набухания полимерных образцов в бензole проведена оценка их золь-фракций [16]. Выбор бензола был обусловлен тем, что полярный растворитель (ДМФА) являющийся хорошим растворителем для ПУ, вызовет диссоциацию полимера по связям $-\text{Mt}-\text{O}-$ (солевая форма). Это приведет к полному растворению образца. Во всех исследованных случаях содержание золь-фракции лежит в пределах 2.3–

3.1%, что свидетельствует об образовании сшивок в ПУ.

Следует отметить, что в ПУ_{Мт-ДБК} фрагмент ПУ-сетки между двумя узлами сшивки можно рассматривать как большой цикл, который про-

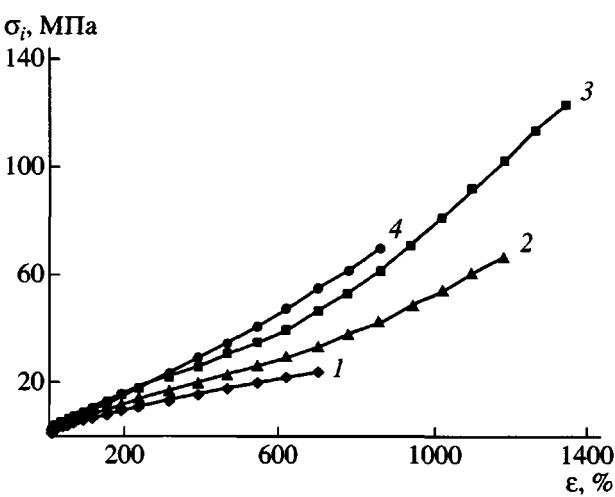


Рис. 1. Диаграммы растяжения линейного ПУ (1), ПУ + Ni²⁺ (2), ПУ + Cu²⁺ (3) и ПУ + Zn²⁺ (4).

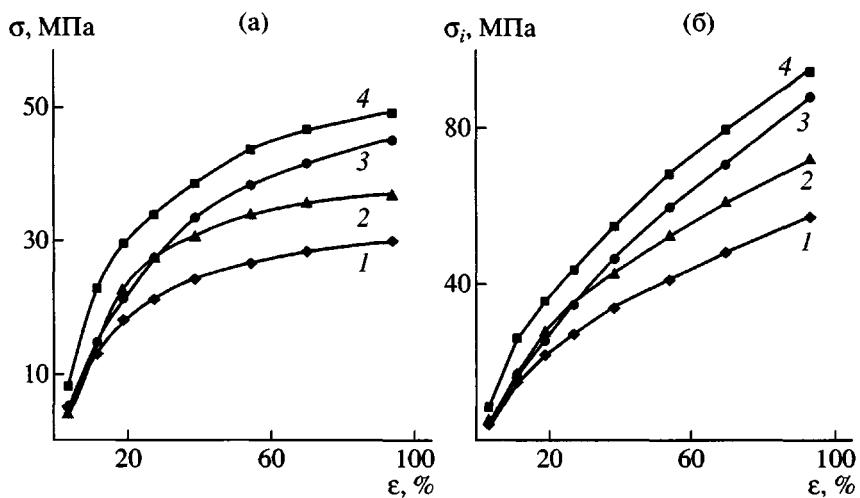


Рис. 2. Начальные участки диаграмм растяжения ионнокрепленых ПУ в виде зависимостей $\sigma(\epsilon)$ (а) и $\sigma_i(\epsilon)$ (б) для линейного ПУ (1), ПУ + Ni^{2+} (2), ПУ + Cu^{2+} (3) и ПУ + Zn^{2+} (4).

низывает другой – краун-эфир. Оба цикла связаны между собой ионами металлов.

Факт вхождения иона металла в полимерную сетку подтверждается изменениями в ИК-спектрах металлокомплексных ПУ по сравнению с ли-

нейным ПУ в областях 1700 см^{-1} и появлению полос в области $1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям групп C=O и деформационным симметричным и асимметричным колебаниям карбоксилатионов, а также изменению полосы $3380\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям групп NH и OH (несимметричная полоса с большим плечом справа при 3380 см^{-1} у линейного ПУ и симметричная полоса при $3350\text{--}3340 \text{ см}^{-1}$ у металлокомплексного ПУ).

Кроме того, существенное различие спектров ЭПР медиодержащего ПУ и ацетата меди, введенного в линейный ПУ, в условиях, когда химическое взаимодействие между ними отсутствует, также свидетельствует о химическом связывании ионов металлов в сшитых ПУ [16].

Механические характеристики полимеров определяли на приборе РМ-30. Диаграммы растяжения получали при перемещении подвижного захима со скоростью 100 мм/мин при комнатной температуре. Испытываемые образцы имели форму пластины $70 \times 5 \times 0.4 \text{ мм}$. Длина рабочего участка составляла 30 мм. Точность измерения деформации и напряжения $\pm 5\%$. Диаграмму растяжения в координатах усилие – перемещение записывали на двухкоординатном потенциометре XY Recorder A3.

Диаграммы растяжения в координатах напряжение σ – относительное удлинение ϵ приведены на рис. 1–3.

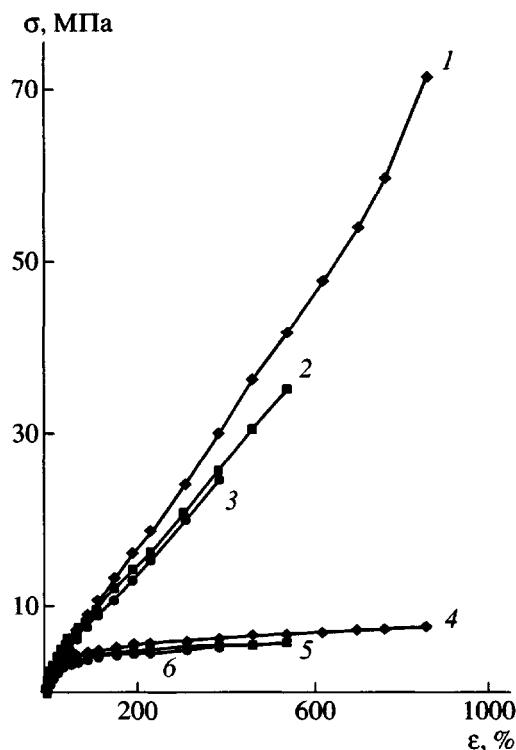


Рис. 3. Диаграммы, представленные в виде зависимостей $\sigma_i-\epsilon$ (1–3) и $\sigma-\epsilon$ (4–6) для ПУ, сшитых ионами Zn^{2+} (1, 4); комплексами Zn^{2+} с ДБ-18-К-6 (2, 5) и комплексами Zn^{2+} с ДБ-24-К-8 (3, 6).

Механические характеристики линейного ПУ и металлоксодержащих ПУ

Образцы	ϵ_p , %	σ_p , МПа	σ_{ip} , МПа	E_∞ , МПа	M_c
Линейный ПУ	700	3.1	25	—	—
ПУ + Cu ²⁺	1320	8.9	126	21	350
ПУ + Ni ²⁺	1160	5.5	69	23	370
ПУ + Zn ²⁺	850	7.5	71	29	300
ПУ + ДБ-18-К-6 + Cu ²⁺	560	7.9	52	80	130
ПУ + ДБ-18-К-6 + Ni ²⁺	120	3.5	7.5	46	190
ПУ + ДБ-18-К-6 + Zn ²⁺	540	5.5	35	44	200
ПУ + ДБ-24-К-8 + Cu ²⁺	460	6.6	37	50	180
ПУ + ДБ-24-К-8 + Ni ²⁺	70	2.8	4.8	33	260
ПУ + ДБ-24-К-8 + Zn ²⁺	390	5.0	25	32	270

Истинное напряжение рассчитывали по формуле

$$\sigma_i = \sigma(1 + \epsilon)$$

На рис. 1 приведены диаграммы для истинного напряжения – σ_i , а на рис. 2 и 3 – как для измеренного σ , так и для истинного напряжения σ_i . Из диаграмм растяжения также определяли напряжения при разрыве σ_p и максимальное удлинение при разрыве ϵ_p .

Равновесный модуль высокоэластичности E_∞ находили при постоянной нагрузке по величине равновесной деформации.

С помощью уравнения

$$M_c = 3\rho RT/E_\infty$$

(M_c – среднечисленная ММ цепи между соседними поперечными связями, ρ – плотность полимера, T – температура, E_∞ – равновесный модуль высокоэластичности) оценивали M_c полиуретанов, содержащих как ионы металлов Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, так и их комплексы с краун-эфирами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены усредненные по некоторым сериям результаты механических испытаний линейного ПУ и образцов ПУ, сшитых металлами (образцы 1–4). Напряжение при разрыве σ_{ip} отвечает предельной деформации в точке разрыва ϵ_p , которая для образцов с разными металлами неодинакова, потому сравнение величин σ_{ip} между собой некорректно. Из таблицы видно, как наличие ионов металлов в узле сетки влияет на

механические характеристики образцов. Величины E_∞ фактически не меняются, а предельное удлинение ϵ_p и напряжения при разрыве σ_{ip} изменяются в зависимости от присутствия того или иного иона металла.

На рис. 1 приведены диаграммы растяжения σ_i от ϵ образцов, различающихся только ионом металла в узле сшивки полимерной сетки. Величины σ_i сшитых металлами образцов (при одном и том же значении ϵ) превышают σ_i линейного ПУ более чем в 2 раза и растут в ряду ПУ_{Ni}–ПУ_{Cu}–ПУ_{Zn} (рис. 1). Рост напряжения при растяжении может быть вызван увеличением длины цепи кинетического сегмента, а также уменьшением молекуллярной подвижности. Одной из причин роста величины напряжения при растяжении ионносшитых ПУ по сравнению с линейным ПУ может быть наличие химических узлов сшивки.

Рассмотрим диаграммы растяжения на начальных участках в области деформаций не более 50% (рис. 2). Именно на этих участках особенно заметно различие характера и взаимного расположения кривых в зависимости от металла в узле сетки. Ранее при исследовании указанных полимеров методом ЭПР было показано [11], что в узлах сшивки таких ПУ образуются координационные связи. Разная электронная конфигурация выбранных ионов металлов приводит к их различной комплексообразующей способности и разной геометрии узла сшивания. Следует отметить, что особенностью рассмотренных полимерных систем является образование дополнительных комплексов ион металла–полимерная матрица, цепи которой действуют как макролиганд:

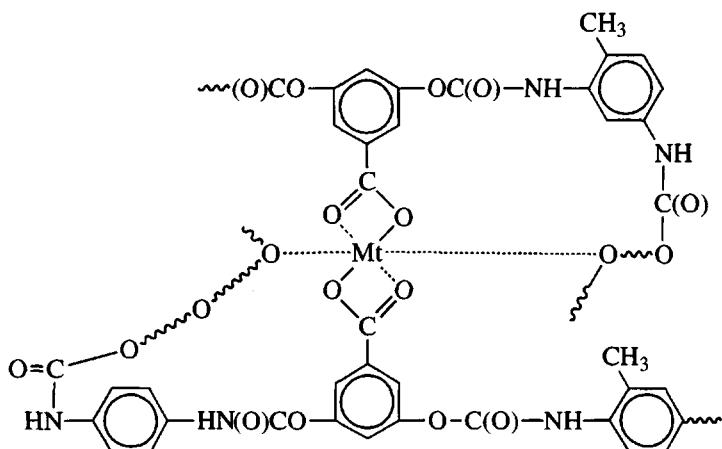


Схема 2

В работе [11] также показано, что в зависимости от металла, находящегося в узле сшивания, образуются координационные связи с разными функциональными группами ПУ. Именно это может быть причиной различия кривых на начальных участках диаграммы растяжения (рис. 2), которые обусловлены разрывом этих дополнительных координационных связей.

При дальнейшем растяжении происходит деформирование гибких блоков и наклон кривых становится практически одинаковым, поскольку гибкие блоки для всех ПУ идентичны. На завершающем этапе в деформации образца принимают участие жесткие блоки.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменением только электронной конфигурации сивающего иона металла можно влиять на макросвойства ПУ в целом, в частности на его механические свойства.

Проведена также серия испытаний образцов, содержащих в узлах сшивки комплексы ионов металлов с краун-эфирами (ДБ-18-К-6 и ДБ-24-К-8). Усредненные результаты сведены в таблицу, а типичный вид диаграмм σ - ϵ приведен на рис. 3 для Zn-сшитых образцов.

Как видно, введение краун-эфиров, как правило, способствует снижению по сравнению с металлокомплексами ПУ разрывного удлинения, вследствие чего снижается истинное напряжение разрушения σ_{ip} . Из рис. 3 также видно, что кривые растяжения пленок ПУ, содержащих краун-эфиры, располагаются несколько ниже кривых рас-

тяжения, соответствующего металлокомплексам ПУ. Полученные результаты можно связать с особенностями строения таких ПУ и определенными геометрическими размерами самих краун-эфиров. Особенностью строения таких ПУ является то, что все атомы кислорода краун-эфира расположены внутри цикла благодаря взаимодействию ион металла–краун-эфир, при этом ион металла изолирован от других дополнительных взаимодействий [16]. Это приводит к тому, что при приложении одинаковой нагрузки ПУ, содержащие краун-эфиры, растягиваются больше по сравнению с такими же ПУ, но в отсутствие “короны”.

Из сравнения значений M_c (таблица) металлокомплексных ПУ с M_c сетчатого ПУ той же природы, но сшитого триметилолпропаном ($M_c = 1040$) [17], следует, что для металлокомплексных ПУ эта величина значительно ниже. Для металлокомплексных ПУ такое уменьшение M_c может быть обусловлено образованием координационных связей иона металла с различными донорными атомами макроцикла, которые следует рассматривать как квазисшивки (схема 2). Для ПУ, содержащих комплексы металлов с краун-эфирами, такое понижение следует связать с пространственной структурой макроцикла, находящегося в узле сшивки (комpleксы металлов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с краун-эфирами ДБ-18-К-6 и ДБ-24-К-8).

Таким образом, показано, что механические свойства ПУ, различающихся только ионом металла в полимерной цепи, зависят от того, какой металл находится в узле сшивки, что обусловлено

их разной комплексообразующей способностью с различными функциональными группами полимеров. Механические свойства ПУ, содержащих краун-эфиры в узлах сшивки, в значительной степени определяются способностью используемых макроциклов к комплексообразованию с ионами металлов, приводящих к ослаблению взаимодействия ион металла–полимерная цепь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
2. Кирпичников П.А., Давлетбаева И.М., Дорожкин В.П., Парфенов В.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 6. С. 1430.
3. Давлетбаева И.М., Парфенов В.В., Дорожкин В.П., Кирпичников П.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 21. № 6. С. 1215.
4. Ding Y.S., Register R.A., Yang Chang-zheng, Cooper S.L. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1213.
5. Давлетбаева И.М., Бурмакина Г.В., Кераев А.И., Рахматуллина А.П., Чугунов Ю.В. // Журн. орган. химии. 1992. Т. 62. № 8. С. 1726.
6. Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А., Атова Р.А., Кулешов В.П., Зверев А.В. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 2. С. 258.
7. Давлетбаева И.М., Рахматуллина А.П., Кирпичников П.А., Кузнецов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 667.
8. Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф., Привалко Э.Г., Маслак Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 793.
9. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Fainerman A.E. // J. Polym. Mater. 1997. V. 14. P. 263.
10. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2022.
11. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Низельский Ю.Н., Антоненко О.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2104.
12. Липатов Ю.С., Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В., Косянчук Л.Ф., Файнерман А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1308.
13. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 292.
14. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Низельский Ю.Н., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1175.
15. Kosyanchuk L.F., Lipatova T.E., Vilensky V.A., Lipatov Yu.S., Shtompel V.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1379.
16. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А., Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Косенко Л.А., Низельский Ю.Н., Росовицкий В.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 129.

Mechanical Properties of Polyurethanes Crosslinked by Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} Ions and Their Complexes with Crown Ethers

L. F. Kosyanchuk, Yu. S. Lipatov, V. F. Babich, and L. N. Perepelitsyna

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

Abstract—Mechanical properties of polyurethanes (PU) crosslinked by Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions and their complexes with crown ethers were studied. It is shown that the mechanical properties of PU depend on the nature of metal in the network junction. The mechanical properties of PU containing crown ethers in the network junctions are determined to a large extent by the ability of macrocycles to complexation with metal ions that results in weakening interaction between the metal ion and macrochain.