

УДК 541.64:542.954

СЕГМЕНТИРОВАННЫЕ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ С КАЛИКСАРЕНОВЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

© 2005 г. С. В. Рябов*, А. В. Яковенко**, В. И. Кальченко**, В. И. Штомпель*,
Ю. Ю. Керча*, З. И. Казанцева***, И. А. Кошец***

*Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Институт органической химии
Национальной академии наук Украины
02094 Киев, ул. Мурманская, 5

***Институт физики полупроводников
Национальной академии наук Украины
03028 Киев, пр. Науки, 45

Поступила в редакцию 21.10.2004 г.
Принята в печать 21.06.2005 г.

Синтезированы полиуретансемикарбазиды, содержащие в цепи каликсареновые макроциклы и олигоэфиргликоловые блоки различной химической природы. Комплексом структурных методов (ИК-спектроскопия, малоугловая рентгенография и ДСК) установлено, что на процесс микрофазового разделения этих полимеров влияет наличие в цепи каликсареновых макроциклов, причем значительную роль в формировании микрофазовой структуры полимерной системы играет также химическая природа и строение гибких блоков макромолекул. Изучены сенсорные свойства полученных материалов по отношению к парам некоторых органических растворителей.

Одной из актуальных задач химии высокомолекулярных соединений является разработка и исследование новых функциональных полимерных материалов, проявляющих сенсорные свойства по отношению к различным субстратам, с целью создания и усовершенствования высокочувствительных систем мониторинга микроколичеств разных соединений и элементов в окружающей среде, технологических процессах, пищевых продуктах и т.д. [1–4].

Для обеспечения требований, предъявляемых к хемосенсорам, перспективным направлением является создание чувствительных полимерных слоев, модифицированных макроциклическими соединениями, способными к селективному образованию супрамолекулярных комплексов “гость–хозяин” [2]. Закрепление каликсареновых или циклодекстриновых фрагментов в макроцепях полимера-носителя имеет ряд преимуществ по сравнению с низкомолекулярными соединениями. К ним можно отнести кооперативные взаимодействия в полимерных цепях, пространственное

разделение активных центров, возможность специфического связывания разных субстратов на активных центрах. Применение в качестве полимерной матрицы полиуретанов заслуживает внимания в связи с тем, что их свойства могут быть целенаправленно модифицированы за счет варьирования структуры и соотношения фрагментов, из которых они состоят: жестких блоков на основе диизоцианатов и мономерных удлинителей цепи, а также гибких блоков на основе простых и сложных олигоэфиров разного химического строения [5, 6].

Каликсарены – это циклические олигомеры, которые синтезируют прецезионной циклоконденсацией *пара*-замещенных фенолов с формальдегидом. Благодаря чашеподобной архитектуре они способны селективно включать в свою внутреннюю молекулярную полость иочно удерживать за счет разнообразных физических взаимодействий комплементарные по размерам катионы, анионы и нейтральные органические молекулы. Способность каликсаренов образовывать комплексы типа “гость–хозяин” широко используется при создании искусственных рецепторов и хе-

E-mail: jotas@mail.kar.net (Рябов Сергей Владимирович).

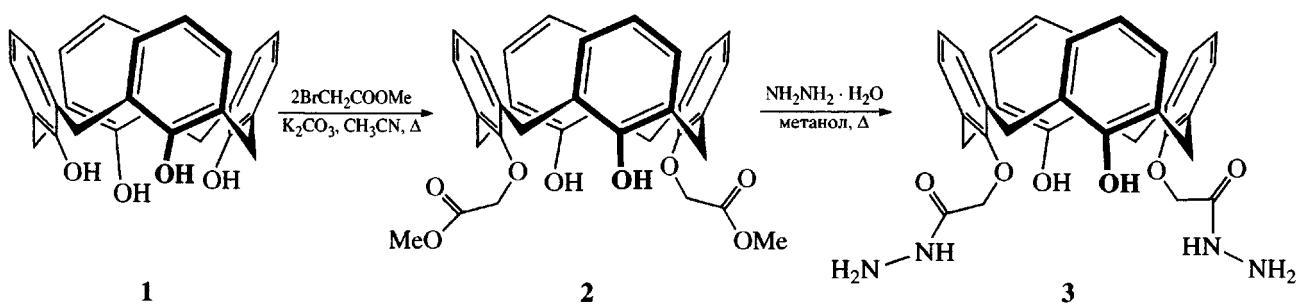
мосенсоров [7–10]. Вводя в каликсареновые макроциклы соответствующие функциональные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям, можно получать на их основе полимеры со специфическими свойствами.

Цель данной работы состояла в получении и изучении структуры и свойств уретансодержащих полимерных систем, проявляющих сенсорные свойства благодаря введению в их состав функционализированных каликсаренов. Эти системы могут найти применение для анализа и

мониторинга опасных газообразных соединений в воздухе, при детектировании вредных примесей в воде, что очень важно в плане решения экологических проблем, охраны здоровья и контроля технологических процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 25,27-бис(гидразидокарбонилметокси)-26,28-дигидроксикиаликс[4]арена 3 (ДГК) проводили в две стадии согласно схеме, приведенной ниже.



Алкилированием тетрагидроксикиаликс[4]арена 1 с помощью эфира монобромуксусной кислоты в среде безводного ацетонитрила в присутствии карбоната калия в качестве основания синтезировали продукт дистального замещения – 25,27-бис(метоксикарбонилметокси) – 26,28-дигидроксикиаликс[4]арен 2 [11]. Дигидразид 3 был получен ацилированием гидразина соединением 2 в кипящем метаноле по методу [12].

Строение соединений 2 и 3 подтверждается данными ЯМР-спектроскопии – наличием характеристической пары дублетов АВ спиновой системы аксиальных и экваториальных протонов групп CH_2 в области 3.4–4.5 м.д.

Синтез соединения 2

Сuspensionю 0.75 г (5.43 ммоля) безводного карбоната калия и 2.13 г (5.01 ммоля) соединения 1 в 150 мл ацетонитрила перемешивали на протяжении 45 мин, затем прибавляли 1.59 г (10.32 ммоля) метилового эфира монобромуксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили при интенсивном перемешивании в течение 7 ч. Ацетонитрил отгоняли в вакууме, к остатку добавляли 45 мл дихлорметана и 20 мл 1N соляной кислоты. Органический слой отделяли, промывали водой (до ней-

тральной среды), концентрированным раствором хлористого натрия и сушили над сульфатом натрия. Хлористый метилен частично отгоняли, чтобы в остатке было 4–5 мл раствора. Продукт реакции высаждали диэтиловым эфиром и получали 1.91 г (67%) соединения 2 в виде бесцветных кристаллов. $T_{\text{пл}} = 196\text{--}196.5^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3): δ , м.д.: 3.39 (4Н, д, $J_{\text{H-H}}^2 = 14.1$ Гц, Ar– CH_2 –Ar – экваториальные), 3.88 (6Н, с, OCH_3), 4.47 (4Н, д, $J_{\text{H-H}}^2 = 14.1$ Гц, Ar– CH_2 –Ar – аксиальные), 6.66, 6.74 (2Н каждый, 2т, ArH), 6.90, 7.05 (4Н каждый, 2д, ArH), 6.51 (2Н, шс, OH).

Найдено, %:	C 71.80;	H 5.63.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_8$ вычислено, %:	C 71.82;	H 5.67.

Получение соединения 3

К супензии 0.8 г (1.41 ммоля) соединения 2 в 25 мл метанола при 50°C прибавляли 0.706 г (14.1 ммоля) гидразин гидраты и кипятили при перемешивании 4 ч. Растворитель отгоняли в вакууме. Продукт в виде бесцветных кристаллов высушивали в сушильном шкафу. Выход 0.79 г (98%). $T_{\text{пл}} = 249\text{--}251^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H , (DMSO-d_6):

δ , м.д.: 3.48 (4H, д, $J_{\text{H-H}}^2 = 13.2$ Гц, Ar-CH₂-Ar - экваториальные), 4.21 (4H, д, $J_{\text{H-H}}^2 = 13.2$ Гц, Ar-CH₂-Ar - аксиальные), 4.53 (4H, с, OCH₂), 6.61, 6.82 (2H каждый, 2т, ArH), 7.08, 7.18 (4H каждый, 2д, ArH).

Найдено, %: C 67.60; H 5.69; N 9.80.

Для C₃₂H₃₂N₄O₆
вычислено, %: C 67.59; H 5.67; N 9.85.

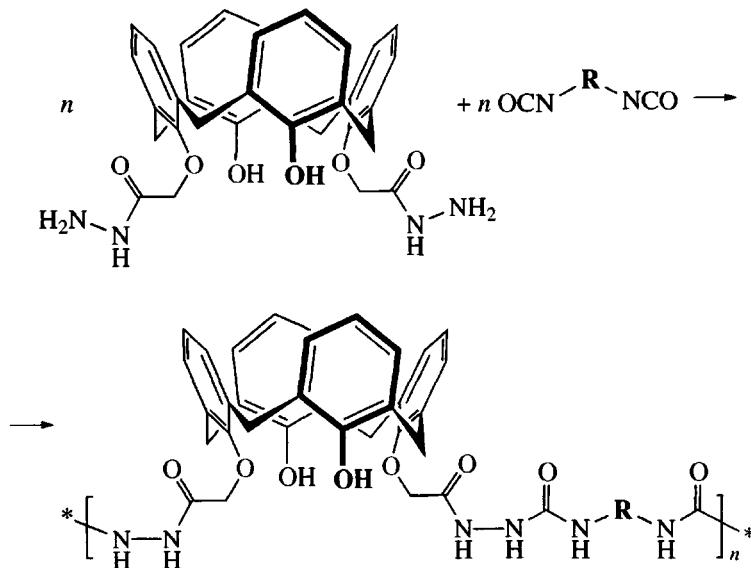
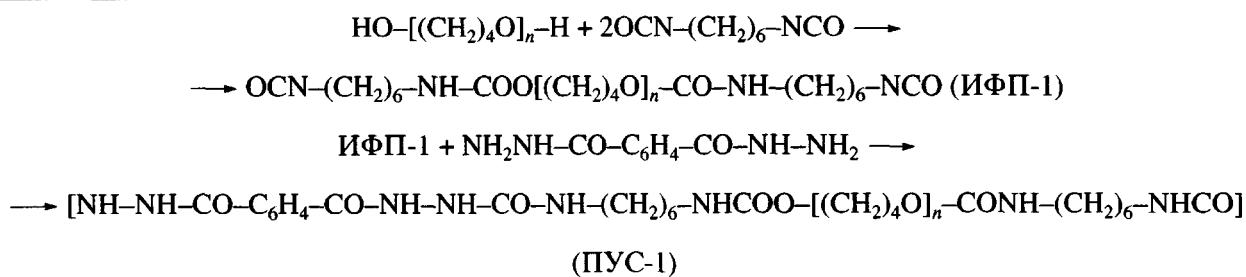
Олиготетраметиленгликоль (ОТМГ) с $M = 1000$ производства BASF перед использованием сушили в вакууме.

Кремнийсодержащий олигогликоль или олигодиметилсилоксандиол (ОДМСГ) с $M = 860$ (Tegomer H-Si 2111) структурной формулы HOCH₂-[Si(CH₃)₂O]_n-Si(CH₃)₂-CH₂OH, $n = 10$ (фирма "Goldschmidt AG") применяли после сушки в вакууме.

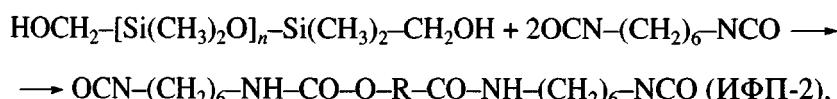
Использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) ("Merck"), $T_{\text{кип}} = 255^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4525$ (589 нм), дигидразид изофталевой кислоты (ДГИФК) с $T_{\text{пл}} = 220^\circ\text{C}$ [13].

Растворители (ДМФА, ацетон) сушили и перегоняли перед проведением реакций.

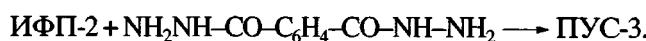
Каликсаренсодержащие гетероблокчные полиуретансемикарбазиды (ПУС) на основе изоцианатных форполимеров (ИФП), содержащих олигоэфирдиолы разного химического строения и ДГК, а также полимеры сравнения, в которых ДГИФК был удлинителем цепи, получали в две стадии. На первой стадии синтезировали изоцианатные форполимеры реакцией соответствующего олигогликоля с ГМДИ при мольном соотношении 1:2. На второй стадии изоцианатные форполимеры в растворе ДМФА обрабатывали ДГИФК или ДГК и получали соответствующие ПУС, согласно приведенным схемам:



Здесь R = R'-NHCOO-[R''O]_n-CONH-R', где R'' = -CH₂-Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH₂-, n = 8 для R' = (CH₂)₆; R'' = (CH₂)₄, n = 14 для ПУС-2; R'' = (CH₂)₄, n = 8 для ПУС-4.



где R = (CH₂)_n[Si(CH₃)₂O]_n-Si(CH₃)₂-(CH₂)₀;



Модельный полисемикарбазид (**ПСМ**) был синтезирован конденсацией ГМДИ и ДГК при мольном соотношении 1:1 в растворе диметилформамида. ДГК в количестве 0.5 г (0.879 ммоля) растворяли в 3 мл ДМФА и при интенсивном перемешивании прибавляли 0.148 г (0.879 ммоля) ГМДИ. После прохождения экзотермической реакции смесь перемешивали 4 ч. Отгоняли ДМФА и остаток промывали водой, фильтровали, сушили при 60°C в вакууме. Выход 0.63 г (97%).

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на спектрометре UR-20 в области 500–3600 см⁻¹ в таблетках с KBr.

ММ синтезированных полимеров и модельного ПСМ определяли методом жидкостной эксклюзионной хроматографии на приборе фирмы "DuPont" (8800 LC) с ультрафиолетовым детектированием при $\lambda = 280$ нм. В качестве элюента использовали хлороформ, в который вводили 5% метанола для блокирования активных адсорбционных центров на поверхности силикагеля. Анализ проводили на бимодальных колонках с наполнителем фирмы "Zorbax". Калибрование колонок осуществляли с помощью ПС стандарта с $M = 3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2$. M_n полимеров, определенные этим методом, составляли 98654, 102343, 100077 и 105725 для ПУС-1–ПУС-4 соответственно.

Характер ближней упорядоченности в пространственном размещении фрагментов макрочепей ПУС исследовали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого была выполнена по методу Дебая–Шеррера (на "прохождение" рентгеновских лучей через исследуемый образец).

Микрогетерогенную структуру ПУС изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием рентгеновской камеры КРМ-1. Щелевую коллимацию первичного пучка осуществляли по методу Кратки, при этом геоме-

трические параметры камеры соответствовали условиям бесконечной высоты коллимационной щели [14, 15]. Экспериментальные профили интенсивности нормировали на значение фактора ослабления первичного пучка исследуемыми образцами и величину их рассеивающего объема. Процедуру внесения коллимационной поправки в нормированные профили интенсивности проводили по методу Шмидта [16]. Все рентгенографические исследования выполняли в CuK_α-излучении, монохроматизованном Ni-фильтром, при 22 ± 2°C.

Температурную зависимость теплоемкости смесей исследовали методом ДСК (в интервале 290–525 К) с использованием калориметра конструкции аналогичной, описанной в работе [17], в квазистационарном режиме со скоростью нагревания калориметрического блока 2 ± 0.1 град/мин.

Сенсорные характеристики синтезированных ПУС изучали с помощью восьмиканальной сенсорной системы на основе кварцевого микробаланса. Данная система с необходимым набором оборудования (газовая камера, газоподающая система, система очистки, электронные платы измерения частоты, интерфейса с ПК, генераторов для возбуждения кварцевых резонаторов) и компьютерным управлением, включая оригинальное программное обеспечение, была разработана в Институте физики полупроводников Национальной академии наук Украины. В этой системе использовали непроточный режим подачи газа – после быстрой инжекции анализируемого образца камеру отсекали от объема с пробой и таким образом поток анализируемого газа отсутствовал в режиме измерения. Между последовательными инжекциями камеру с сенсорным массивом пропускали чистым осущенным воздухом до восстановления частоты сенсоров до ее исходного значения. Детальное описание прибора и режима подачи газа содержится в работе [10].

Исследуемые полимерные пленки наносили на кварцевую поверхность методом "диппинга" из 0.5–1.0%-ного растворов. Толщину нанесенного полимерного слоя измеряли методом эллипсометрии. Средняя толщина слоя составляла 50–70 нм

(на каждой стороне кварцевого сенсора), что соответствует частотному сдвигу в 2000–3000 Гц. После нанесения сенсор сушили в потоке сухого воздуха для удаления остатков паров растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификацию исходного каликсарена, модельного соединения ПСМ и ПУС проводили с помощью спектроскопии ЯМР и ИК, элементного анализа и эксклюзионной хроматографии.

Так, в ИК-спектре ДГК (рис. 1, спектр 1) колебание фрагмента $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2-$ характеризуется полосами поглощения с частотами 3220, 3340 и 3440 см^{-1} (валентные колебания групп NH, NH_2), 1690 см^{-1} (валентные колебания групп C=O), 1640 см^{-1} (δ_{NH_2}), 1520 см^{-1} (δ_{NH}) [18]. Полосу поглощения с $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям группы OH. За полосы в области 3000–3100, 1400–1500 и 700–800 см^{-1} ответственны валентные колебания =C–H, C=C в плоскости и деформационные колебания CH ароматических фрагментов соответственно.

В результате реакции ДГК с ГМДИ был получен ПСМ (спектр 2) с характерными полосами поглощения 3350 см^{-1} (ν_{NH}), $2870, 2930 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания групп CH_2), $1670, 1690$ и 1730 см^{-1} (валентные колебания C=O фрагментов $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$, O–CO–NH). Деформационное колебание NH характеризуется сильной полосой поглощения с $\nu = 1560 \text{ см}^{-1}$, а ν_{OH} проявляется как плечо с $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ на широкой полосе поглощения ν_{NH} (рис. 1, спектр 2).

В спектре ПУС-2 фиксируются полосы поглощения, характерные для ароматических фрагментов каликсарена. Как отмечалось выше, это полосы с $\nu = 770, 1470, 3020$ и 3080 см^{-1} . Для уретанового и семикарбазидного фрагментов характерные полосы поглощения: Амид I ($1670, 1700$ и 1725 см^{-1}), Амид II (1550 см^{-1}) и Амид III (1260 см^{-1}). Перераспределение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний групп C=O (Амид I), как известно [19], может характеризовать микроФазовое разделение в сегментированных ПУС и степень упорядоченности жесткоцепных доменов. Если сравнить эту область спектра для ПУС-1 и ПУС-2, можно сделать вывод о большей степени порядка в жесткоцепных доменах ПУС-1.

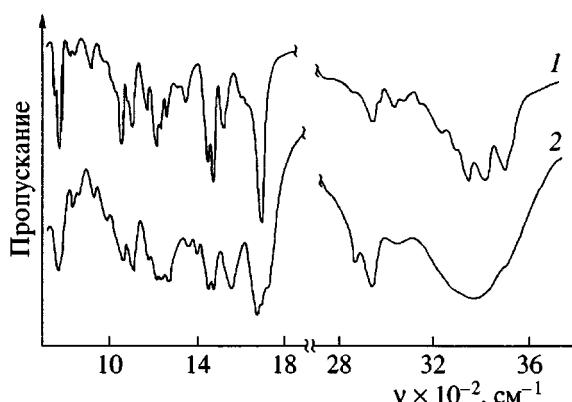


Рис. 1. ИК-спектры исходного ДГК (1) и ПСМ (2) на его основе.

В спектре ПУС-1 интенсивность полос поглощения $1670, 1700 \text{ см}^{-1}$ (более сильные водородные связи) большая, чем интенсивность высокочастотной $\nu = 1725 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, громоздкие фрагменты каликсарена увеличивают расстояние между группами NH и C=O и ослабляют водородные связи. Соответственно и валентные колебания группы NH в ПУС-2 имеют большую частоту поглощения ($\nu = 3350 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с ПУС-1 (3330 см^{-1}).

Подобная картина наблюдается и при сравнении ПУС-3 и ПУС-4, где гибкой матрицей выступают фрагменты кремнийсодержащего олигогликоля. Для этого гликоля характерны полосы поглощения с $\nu = 1260 \text{ см}^{-1}$ (симметричные деформационные колебания Si–CH₃, $\nu = 800 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания Si–CH₃). Валентные колебания Si–O–Si проявляются в виде сильных полос поглощения с $\nu = 1030, 1100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, спектры 3, 4).

Проявление одного дифракционного максимума диффузного типа на профиле широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей образца ПУС-1, содержащего в роли удлинителя цепи ДГИФК (рис. 3), свидетельствует о том, что этот уретансодержащий полимер имеет ближний порядок в пространственном расположении фрагментов его макроцепей; среднее расстояние d между молекулярными слоями, в соответствии с уравнением Брэгга ($d = \lambda(2\sin\theta_{\max})^{-1}$, где $2\theta_{\max}$ – угловое положение дифракционного максимума), составляет 0.44 нм.

В то же время при использовании ДГК в роли удлинителя цепи на профиле рассеяния ПУС-2 имеет место проявление двух дифракционных

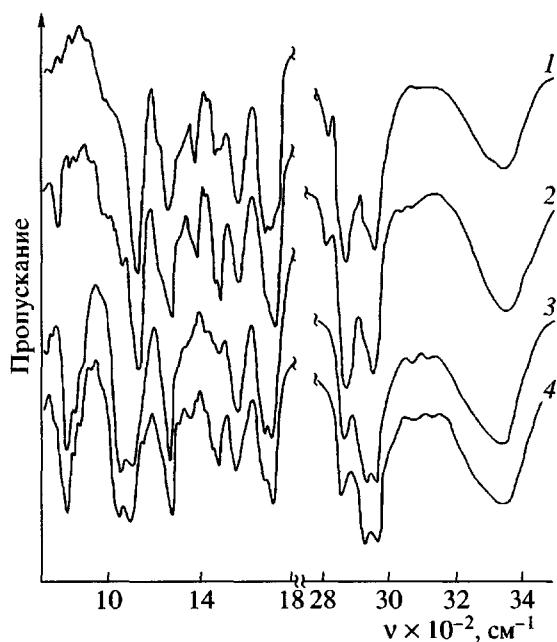


Рис. 2. ИК-спектры ПУС 1 (1), ПУС-2 (2), ПУС-3 (3) и ПУС-4 (4).

максимумов диффузного типа – главного ($2\theta_{\max} \approx 19.9^\circ$) и вторичного ($2\theta_{\max} \approx 8.7^\circ$). Если главный (более интенсивный) дифракционный максимум характеризует существование ближнего порядка в пространственном расположении олигоэфирных и диизоцианатных фрагментов макроцепей ПУС-2 ($d = 0.44$ нм), то вторичный максимум указывает на реализацию внутримолекулярных интерференционных эффектов, вызванных близким упорядочением во взаимном расположении каликсареновых макроциклов, при этом $d \approx 1.01$ нм.

Более четкий, чем на профиле рассеяния ПУС-2, вторичный дифракционный максимум диффузного типа при $2\theta_{\max} = 8.7^\circ$ появляется на профиле рассеяния модельного полимера ПСМ (рис. 3, кривая 3). Однако наличие на дифрактограмме ПСМ, кроме главного ($2\theta_{\max} \approx 19.9^\circ$) и вторичного ($2\theta_{\max} \approx 8.7^\circ$) дифракционного максимума диффузного типа, а также двух дискретных максимумов с угловым положением $2\theta_{\max} = 25.4^\circ$ и $\approx 29.0^\circ$ (указаны стрелкой) является следствием реализации в объеме модельного полисемикарбазида элементов дальнего порядка в пространственном расположении фрагментов его макроцепей. Установлено, что относительная степень кристалличности ПСМ (по методу Метьюза) составляет около 7.5%.

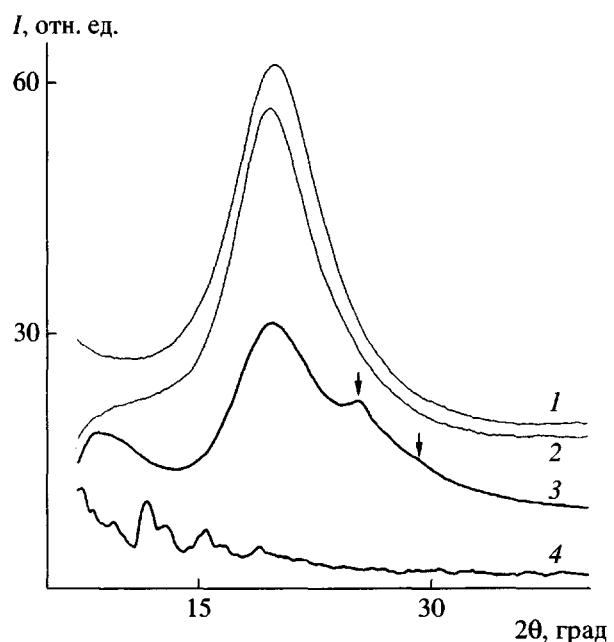


Рис. 3. Профили широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУС-1 (1), ПУС-2 (2), ПСМ (3) и ДГК (4).

Чтобы выяснить, какие фрагменты макроцепей ПСМ (диизоцианатные или каликсаренсодержащие) образуют кристаллиты, было проведено сравнение профилей широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей модельного полисемикарбазида и исходного ДГК. Как видно из рентгеновской дифрактограммы ДГК (рис. 3, кривая 4), вся дифракционная картина этого соединения находится в области углов рассеяния $2\theta = 7^\circ$ – 20° . Последнее позволяет утверждать, что кристаллиты модельного полисемикарбазида состоят из диизоцианатных фрагментов его макроцепей.

При использовании диметилсилоксанового олигоэфирогликоля в качестве гибкого блока на дифрактограммах ПУС, полученных на основе как ДГИФК (ПУС-3), так и ДГК (ПУС-4), проявляется два дифракционных максимума аморфного типа, соотношение интенсивностей и угловое положение которых частично изменяется в случае применения ДГК в роли удлинителя цепи (рис. 4). Если дифракционный максимум при $2\theta_{\max} = 12.2^\circ$ (12.0°) обусловлен близким упорядочением в пространственном расположении групп CH_3 , находящихся в боковом ответвлении цепи гибких блоков ($d = 0.72$ нм), то максимум при $2\theta_{\max} = 20.1^\circ$ (19.2°) характеризует ближний порядок в пространственном расположении основных макроцепей этих полимеров ($d = 0.44$ для ПУС-3

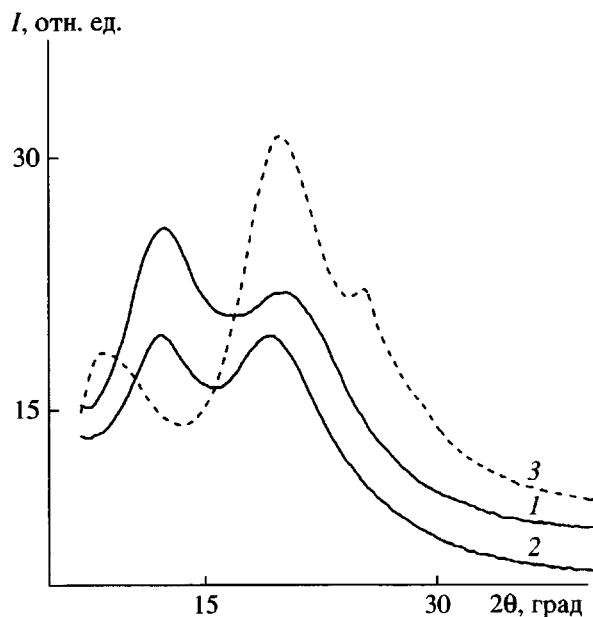


Рис. 4. Профили широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУС-3 (1), ПУС-4 (2) и ПСМ (3).

и $d = 0.46$ нм для ПУС-4). Из сравнения профилей рассеяния каликсаренсодержащих полимеров ПУС-4 и ПСМ следует, что дифракционный максимум при $2\theta_{\max} \approx 8.7^\circ$ характеризующий ближний порядок в пространственном расположении каликсареновых макроциклов, на профиле рассеяния ПУС-4 отсутствует.

Обнаруженные различия в характере ближнего упорядочения в пространственном расположении фрагментов макроцепей каликсаренсодержащих ПУС и полимеров сравнения указывают на необходимость изучения также и микрофазового состояния структуры этих полимеров. Так, из проявления выраженного максимума интенсивности на профиле малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПУС-1 (рис. 5) следует, что в его объеме существует периодичность в пространственном расположении микрообластей гетерогенности, которые различаются величиной электронной плотности. Поскольку исследуемые полимеры аморфны, микрообластями гетерогенности являются жесткие и гибкие домены.

Среднее расстояние между центрами ближайших однотипных доменов D , в соответствии с уравнением Брэгга ($D = 2\pi/q_{\max}$, где q_{\max} – положение интерференционного максимума на профиле рассеяния, представленном в виде $I = f(q)$;

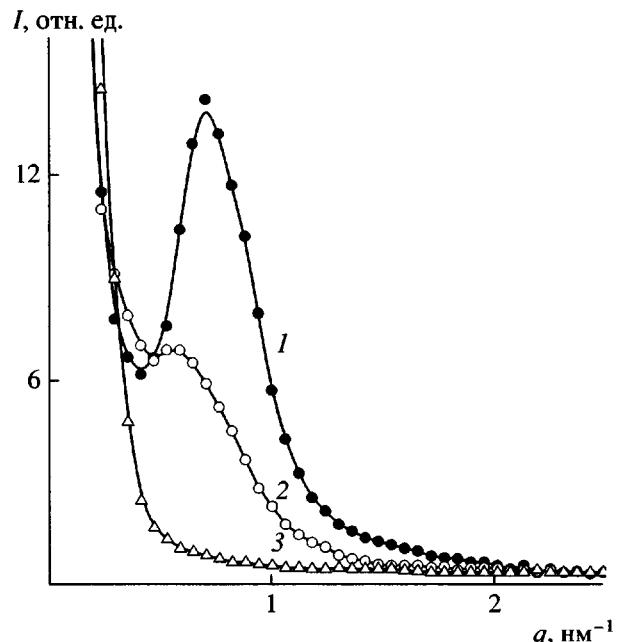


Рис. 5. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУС-1 (1), ПУС-2 (2) и ПСМ (3).

при этом $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ – величина вектора рассеяния в пространстве обратной решетки), составляет 8.7 нм. При использовании ДГК в роли удлинителя цепи также наблюдается периодичность в пространственном расположении жестких и гибких доменов ($D = 10.8$ нм). Величина контраста электронной плотности ($\Delta\rho = \langle\rho\rangle - \rho$, где $\langle\rho\rangle$, ρ – среднее и локальное значения электронной плотности соответственно), а следовательно, и уровень микрофазового разделения жестких и гибких блоков в объеме ПУС-2 значительно меньше, чем в ПУС-1. На это указывает проявление на профиле рассеяния ПУС-2 максимума ($q_{\max} = 0.58$ нм $^{-1}$), интенсивность которого значительно ниже, чем интенсивность максимума на профиле рассеяния ПУС на основе ДГИФК (рис. 5, кривые 1, 2).

Как показала оценка величины диапазона гетерогенности l_p [20], который непосредственно связан со средним диаметром жестких ($\langle l_1 \rangle$) и гибких ($\langle l_2 \rangle$) доменов

$$l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1},$$

ПУС-2 имеет большую величину жестких доменов ($l_p = 6.1$ нм), чем ПУС-1 ($l_p = 4.5$ нм), что вызвано меньшей упорядоченностью каликсаренсо-

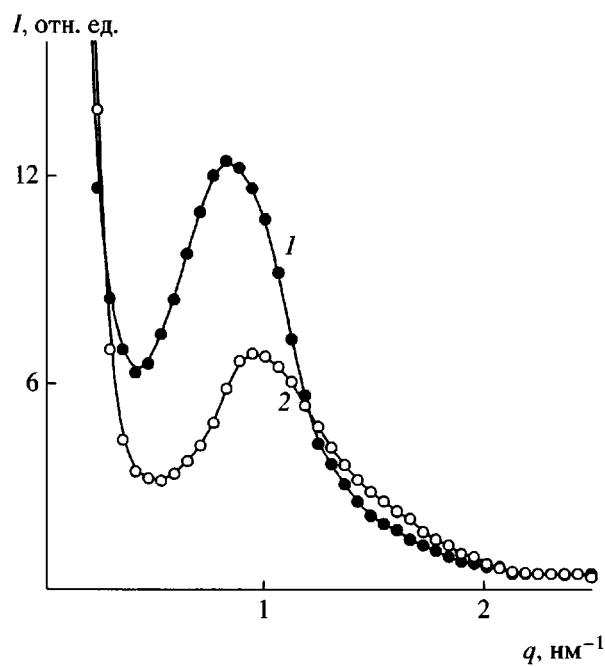


Рис. 6. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУС-3 (1) и ПУС-4 (2).

держащих блоков при расположении их в жестких доменах.

Из характера проявления приведенного на рис. 5 профиля интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей следует, что модельный полимер ПСМ характеризуется практически гомогенным распределением электронной плотности в его объеме.

Роль каликсареновых макроциклов в формировании микрофазовой структуры ПУС частично изменяется, когда гибкими блоками являются олигодиметилсилоксановые фрагменты. Так, четкий интерференционный максимум ($q_{\max} = 0.85$ нм $^{-1}$) на профиле рассеяния ПУС-3 (рис. 6) свидетельствует о том, что в его объеме существует выраженная периодичность в пространственном расположении жестких и гибких доменов, при этом $D = 7.4$ нм.

Использование ДГК в роли удлинителя цепи при синтезе ПУС-4 приводит к уменьшению как уровня микрофазовой сегрегации гибких и жестких блоков, так и расстояния между однотипными доменами ($D = 6.4$ нм), что в отличие от ПУС-2 указывает на большее количество жестких доменов в единице объема полимера. Об этом позво-

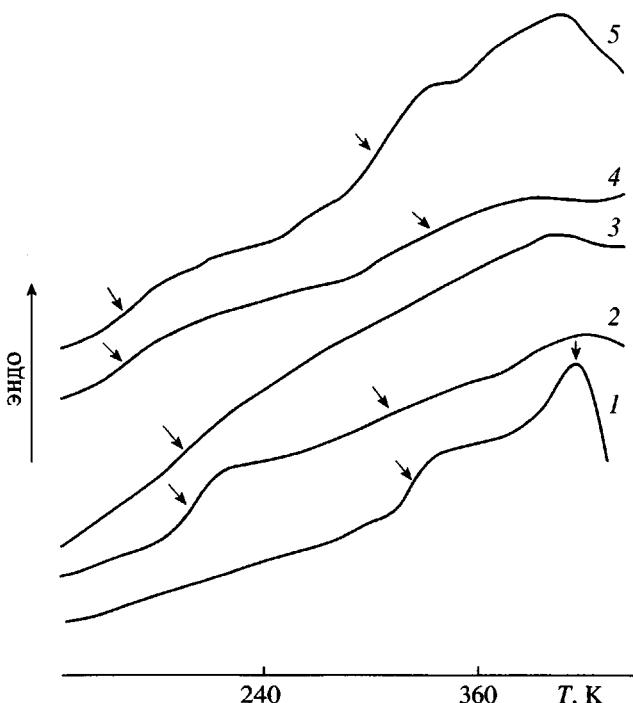


Рис. 7. ДСК-кривые ПСМ (1) и ПУС, полученных на основе ДГИФК (2, 4) и ДГК (3, 5) с использованием ОТМГ (2, 3) и ОДМСГ (4, 5) в качестве гибких блоков.

ляет судить уменьшение интенсивности и сдвиг в область больших значений вектора рассеяния ($q_{\max} = 0.98$ нм $^{-1}$) максимума на профиле рассеяния данного полимера (рис. 6, кривая 2) по сравнению с интенсивностью и положением максимума на профиле рассеяния ПУС-3. Было установлено, что величина диапазона гетерогенности изменяется пропорционально с междоменным расстоянием D в ПУС: $D_p = 3.6$ и 2.1 нм для ПУС-3 и ПУС-4 соответственно.

Полностью согласуются с данными малоугловой рентгенографии и результаты исследований теплофизических свойств ПУС. Так, из приведенных на рис. 7 кривых ДСК, количественная характеристика которых представлена в таблице, следует, что независимо от природы (карбо- или силоксановой) и химического строения олигоэфирных гибких блоков, ПУС, полученные на основе ДГК (ПУС-2 и ПУС-4), имеют более высокие значения температуры стекловидного состояния гибких блоков (T_g) по сравнению со значениями T_g соответствующих ПУС, полученных на основе ДГИФК (на рис. 7 указаны стрелкой). Это, как известно [21, 22], свидетельствует о меньшем уров-

Теплофизические свойства ПУС на основе ДГИФК и ДГК

Полимер	T_{g1} , К	ΔT_{g1} , К	ΔC_{p1} , кДж/кг К	T_{g2} , К	ΔT_{g2} , К	ΔC_{p2} , кДж/кг К
ПСМ	—	—	—	324	22	0.25
ПУС-1	200	33	0.28	312	58	0.21
ПУС-2	203	51	0.36	—	—	—
ПУС-3	169	46	0.24	334	97	0.36
ПУС-4	171	32	0.23	309	38	0.43

не микрофазового разделения гибких и жестких блоков в объеме уретансодержащих полимеров.

С другой стороны, из сопоставления кривых ДСК образцов ПУС-3 и ПУС-4, полученных на основе ОДМСГ следует, что наличие каликсареновых макроциклов в составе жесткоцепной составляющей макроцепей ПУС-4 вызывает уменьшение температуры стеклования его жестких блоков (T_{g2}) по сравнению с соответствующим температурным переходом на термограмме нагревания ПУС-3, который содержит в составе жестких блоков фрагменты ДГИФК. Характерно, что и на термограмме нагревания ПСМ эндотермический переход, характеризующий проявление сегментального движения жестких блоков (T_{g2}) в ПУС-4, происходит в узкой области температур ΔT_{g2} по сравнению с аналогичным переходом на термограмме ПУС-3. Это может быть признаком однородного расположения жестких блоков в доменах каликсаренсодержащего ПУС-4.

Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от химического строения жестких блоков температура, при которой проявляется сегментальное движение гибких блоков T_{g1} в ПУС-3 и ПУС-4, полученных на основе ОДМСГ, значительно ниже, чем полученных на основе ОТМГ (рис. 7, таблица). Это является следствием большей несовместимости силоксансодержащих гибких блоков и карбоцепных жестких блоков, по отношению к карбоцепным гибким и жестким блокам. Следует отметить, что аналогичное явление было обнаружено нами ранее в исследованих микрофазовой структуры олигосилоксануретанметакрилатов, способных к фотохимической полимеризации [23, 24].

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование ДГК в роли удлинителя цепи при синтезе ПУС как на основе ОТМГ, так и ОДМСГ, частичной кристаллизации жест-

ких блоков не способствует, а вследствие стерических эффектов, вызванных наличием каликсареновых макроциклов в жесткоцепной составляющей, уровень микрофазового разделения гибких и жестких блоков в ПУС-2 и ПУС-4 значительно ниже, чем их аналогов на основе дигидразида изофталевой кислоты (ПУС-1 и ПУС-3). Установлено, что от химического строения и длины гибких блоков зависит междоменное расстояние и размер жестких доменов в объеме ПУС. Данные ИК-спектроскопии, ДСК и рентгеновских исследований находятся в хорошем соответствии, что позволяет однозначно трактовать структурные характеристики синтезированных каликсаренсодержащих ПУС.

Был также проведен анализ сенсорных свойств синтезированных ПУС по отношению к парам некоторых органических растворителей с помощью метода кварцевого микробаланса. Метод основан на зависимости между массой анализируемого вещества адсорбированного на поверхности кварцевой пластинки и сдвига резонансной частоты колебаний кварца в соответствии с уравнением Зауербреха [25]. Изменяя частотный сдвиг, можно легко исследовать процессы адсорбции-десорбции, происходящие на поверхности сенсора. Чувствительность этого метода достаточна высокая и составляет 1–2 нг/Гц, что позволяет определять очень низкие концентрации органических паров.

В экспериментах были использованы пары следующих органических растворителей: дихлорметан, хлороформ, бензол. Концентрацию задавали с помощью специально разработанной газогенерирующей системы, построенной на принципе диффузионной трубы [26].

Кинетические кривые отклика сенсоров на воздействие паров дихлорметана, хлороформа и бензола представлены на рис. 8, соответственно.

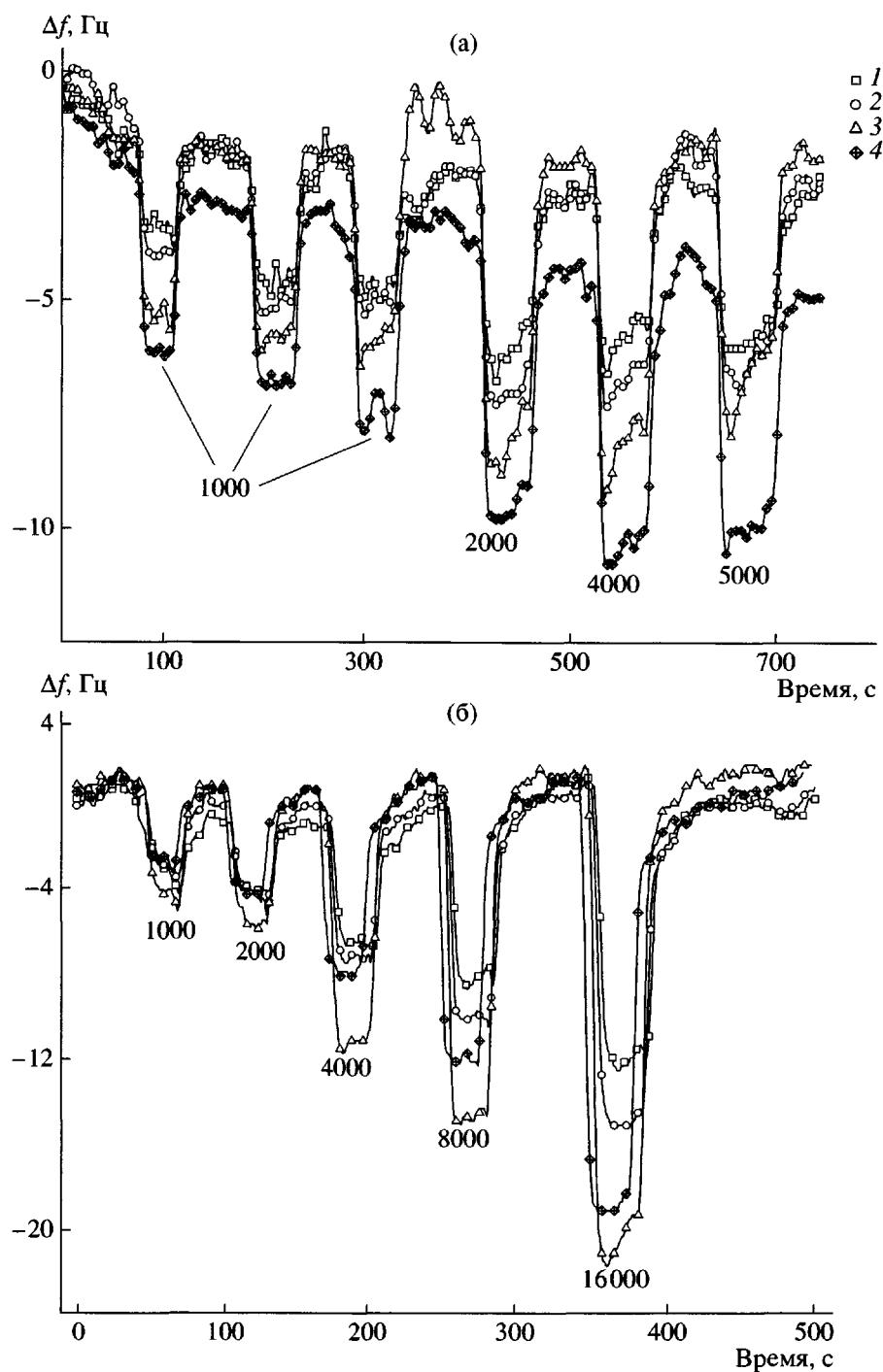


Рис. 8. Кинетика откликов сенсоров с нанесенными чувствительными слоями образцов ПУС-1 (1), ПУС-2 (2), ПУС-3 (3), ПУС-4 (4) на инъекцию паров хлористого метилена (а), хлороформа (б), бензола (в) в рабочую камеру.

Числа на графиках обозначают концентрацию анализируемого вещества в частях на миллион. Видно, что максимальную чувствительность к хлорорганическим соединениям показали сенсоры с чувствительными слоями на основе ПУС-3, ПУС-4. При этом, если на дихлорметане ПУС-4

показал несколько большие отклики, чем ПУС-3, то для хлороформа ситуация обратная. Минимальную чувствительность проявил ПУС-1. К бензолу чувствительность всех соединений крайне низка. Следует отметить также отсутствие зависимости величины откликов от толщины плен-

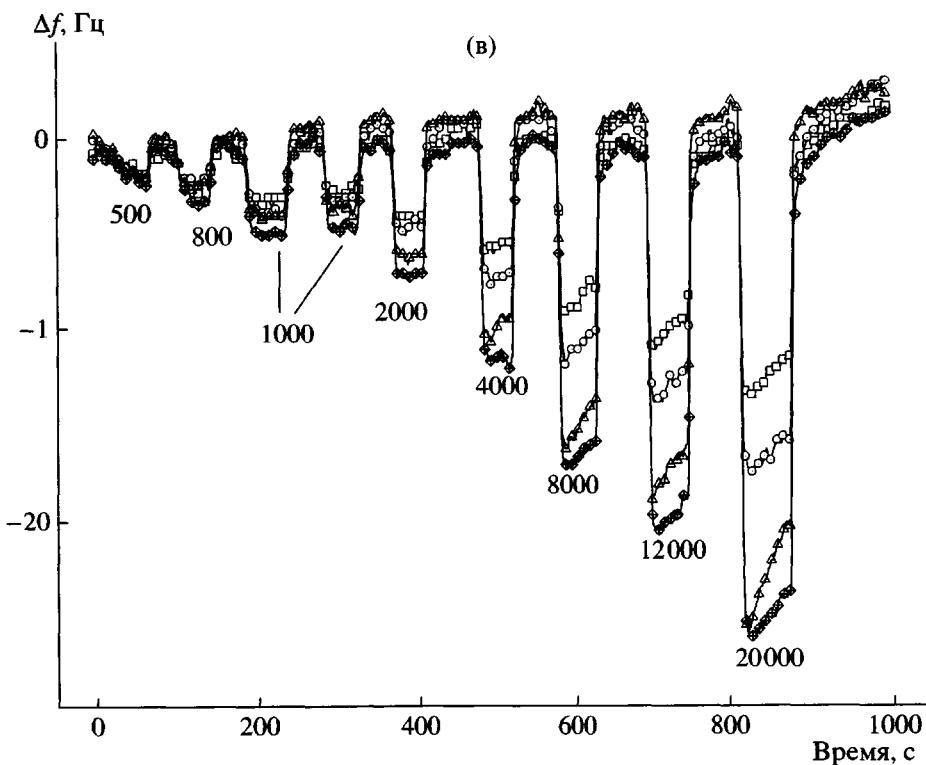


Рис. 8. Окончание.

ки, что свидетельствует о поверхностном характере адсорбции.

Полученные полимеры могут найти применение в качестве чувствительных слоев при разработке различных сенсорных систем.

Работа выполнена в рамках научного проекта Программы “Исследования в области сенсорных систем и технологий” Национальной академии наук Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schneider H.-J. // CORDIS focus. 2003. № 39. P. 5.
2. Albert K.J., Lewis N.S., Shauer C.L., Sotzing G.A., Stitzel S.E., Vaid T.P., Walt D.R. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 2595.
3. Rogers K.R., Williams L.R. // Trend. Analit. Chem. 1995. V. 14. P. 289.
4. Rogers K.R., Gerlach C.L. // Environment. Sci. Technol. A. 1996. V. 30. P. 486.
5. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
6. Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
7. Cadogan F., Nolan K., Diamond D. Sensor Applications. In book: Calixarenes 2001 / Ed. by Asfari Z., Bohmer V., Harrowfield J., Vicens J. The Netherlands: Kluwert Acad. Publ., 2001. P. 627.
8. Shirshov Y., Snopok B., Rengevich O., Kalchenko V., Coleman A. // Frontiers of Multifunctional Nanosystems / Ed. by Buzaneva E., Scarf P. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 347.
9. Nesterenko B.O., Kazantseva Z.I., Stadnyk O.A., De Rossi D., Kalchenko V.I. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2001. V. 4. P. 29.
10. Kalchenko V.I., Koshelets I.A., Matsas E.P., Kopylov O.N., Solovyov A.V., Kazantseva Z.I., Shirshov Yu.M. // Mater. Sci. 2002. V. 20. № 3. P. 73.
11. Arena G., Contio A., Magri A., Sciotto P., Lamb J. D. // Supramol. Chem. 1998. V. 10. № 1. P. 5.
12. Алексеева Е.А., Бачериков В.А., Грень А.И., Мазепа А.В., Горбатюк В.Я., Краснощекая С.П. // Журн. орган. Химии. 2000. Т. 36. № 9. С. 1361.
13. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966.

14. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
15. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1982.
16. Schmidt P.W., Hight R.J. // J. Appl. Cryst. 1960. V. 13. P. 480.
17. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
18. Mashima M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 35. № 11. P. 1882.
19. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. ИК-спектры и структура полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1987.
20. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. Z. Polymere. 1971. B. 247. № 1–2. S. 835.
21. Li Y., Gao T., Liu J., Linliu K., Desper C.R., Chu B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 26. P. 7365.
22. Штомпель В.И. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС НАН Украины, 2003.
23. Штомпель В.И., Рябов С.В., Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1221.
24. Рябов С.В., Штомпель В.И., Керча Ю.Ю., Маслюк А.Ф., Лаптий С.В., Березницкий Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 204.
25. Eichelbaum F., Borngraber R., Schroder J., Lucklum R., Hauptmann P. // Rev. Scientific Instruments. 1999. V. 70. P. 1.
26. McKelvey J.M., Hoelscher H.E. // Analyt. Chem. 1957. V. 29. № 1. P. 123.

Urethane-Containing Segmented Polymers with Calixarene Macrocycles

S. V. Ryabov*, A. V. Yakovenko**, V. I. Kal'chenko**, V. I. Shtompel', Yu. Yu. Kercha*, Z. I. Kazantseva***, and I. V. Koshetz***

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Murmanskaya 5, Kiev, 02094 Ukraine

***Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
pr. Nauki 45, Kiev, 03028 Ukraine

Abstract—Poly(urethanesemicarbazides) containing calixarene macrocycles and oligo(ether glycol) segments of varying chemical nature were synthesized. A combination of structural methods (IR spectroscopy, SAXS, and DSC) showed that the microphase separation of these polymers is influenced by the presence of calixarene macrocycles in a chain, with the chemical nature and structure of soft segments of macromolecules playing a key role in the formation of microphase structure of polymer systems. Sensor properties of the resulting materials with respect to the vapor of several organic compounds were investigated.