

УДК 541.64.547.239.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИИЗОЦИАНАТА НА СВОЙСТВА ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИХ АЗАКРАУН-ЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

© 2008 г. А. Р. Коригодский*, М. А. Дубицкая*, С. А. Фотина*,
Н. П. Бессонова**, В. В. Киреев*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.
Принята в печать 23.10.2007 г.

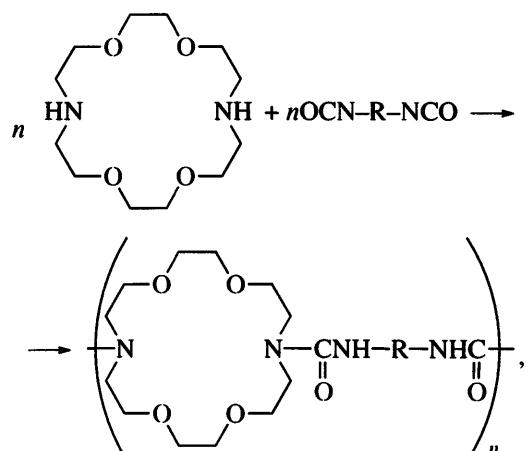
Синтезированы новые циклолинейные полимочевины на основе краунсодержащего диамина – 1,10-диаза-18-краун-6 и органических диизоцианатов различной природы (алифатические, ароматические и алициклические), а также олигомерного диизоцианата. Установлено, что азакраунсодержащие полимеры в отличие от большинства полимочевин обладают растворимостью в широком круге органических растворителей. Исследованы их калориметрические и деформационно-прочностные свойства в сухом и равновесно-набухшем состояниях. Показана возможность целенаправленно изменять основные свойства этих циклолинейные системы за счет варьирования природы используемого диизоцианата.

Полимеры, содержащие краун-эфиры и их аналоги с различными по природе гетероатомами, широко используются для создания ион-селективных электродов и мембран [1–3]. В частности, для этих целей обычно применяются линейные полиамины, полимочевины и полиимиды, синтезированные на основе диаминопроизводных дibenзо- и дициклогексил-краун-эфиров [3–7]. Однако существенным недостатком указанных полимеров является плохая растворимость в органических растворителях, затрудняющая получение пленочных материалов на их основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение полимочевин с высоким содержанием краун-эфиров и растворимых в органических растворителях. Для этого были синтезированы циклолинейные полимочевины на основе краунсодержащего диамина – 1,10-диаза-18-краун-6 и мономерных диизоцианатов (алифатических, ароматических, алициклических), а также олигомерного диизоцианата на

основе олиготетраметиленоксида ($M = 1000$) и 2,4-толуилидендиизоцианата:



где $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ (4,4'-дифенилметандиизоцианат – ДФДИ),
 $-(-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11})_2-$ (4,4'-дициклогексилметандиизоцианат – ДЦГДИ),
 $-(-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11})_6-$ (1,6-гексаметилендиизоцианат – ГМДИ),
 $-(-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11})_{12}-$ (1,12-додецилметилендиизоцианат – ДМДИ) и

E-mail: korigod@muctr.edu.ru (Коригодский Александр Робертович).

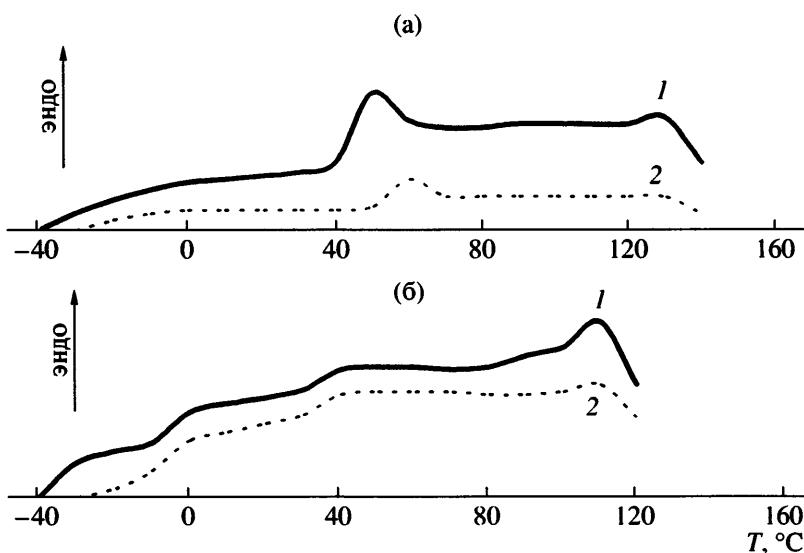
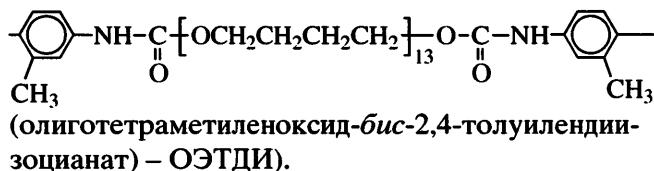


Рис. 1. Термограммы полимочевин на основе ДФДИ (а) и ДЦГДИ (б): 1 – первое сканирование, 2 – повторное.



Обнаружено, что полученные полимеры в отличие от большинства полимочевин обладают растворимостью в широком круге органических растворителей, включая низшие спирты (метanol, этанол и изопропанол) и хлорированные углеводороды (метиленхлорид и хлороформ), из растворов которых они образуют прозрачные пленки. Хорошая растворимость полимочевин связана с наличием в их составе объемных циклических фрагментов, разрыхляющих систему водородных связей.

Ряд полимочевин получали в среде изопропанола, с которым диизоцианаты принципиально могут реагировать с образованием уретанов. Однако было установлено, что в выбранных условиях синтеза этого не происходит, о чем свидетельствуют сам факт получения высокомолекулярных соединений и отсутствие сигналов, соответствующих (концевым) изопропильным группам на спектре ЯМР ^1H .

Как показали калориметрические исследования, изменение природы использованных диизоцианатов приводит к резкому изменению характера термограмм (рис. 1, табл. 1). Для систем на основе ароматических и алициклических диизоцианатов наблюдаются эндо-эффекты (в области 130 и 110°C соответственно), скорее всего, обусловленные плавлением ЖК-образований. Эндо-эффекты, как и следовало ожидать, вырождаются при повторном сканировании, проводимом через несколько минут. Стеклование для полимеров разного состава проявляется в диапазоне $-7\dots+54^\circ\text{C}$, причем наименьшие значения T_c выявлены в полимерах на основе алифатических диизоцианатов. В полимочевине на основе ДЦГДИ проявляются две T_c как в исходном, так и прогретом образцах. Это, очевидно, связано с тем, что исходный диизоцианат представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а полученный на его основе полимер характеризуется блочным строением и содержит протяженные участки каждого из

Таблица 1. Термические переходы в полимочевинах

Диизоцианат	T_c , °C		$T_{пл}$, °C
	исходный образец	прогретый образец	
ДФДИ	54	60	127
ДЦГДИ	-5; 30	-7; 27	110
ГМДИ	5	10	-
ДМДИ	-7	-10	-
ОЭТДИ	-12	-16	-

Таблица 2. Некоторые свойства полимочевин

Диизоцианат	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	Влагосодержание, %	$\sigma_{\text{в.э.}}$, МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
ДФДИ	0.36	13	—	42.0	40
	0.70	—	—	51.5	35
	1.20	—	—	52.0	37
	1.0*	—	—	28.3	45
ДЦГДИ	0.90	48	33.5	29.5	189
	0.90*	—	5.0	12.0	1020
ГМДИ	0.40	60	—	10.4	1180
	0.40*	—	—	—	—
ДМДИ	0.35	41	—	6.8	670
	0.35*	—	—	1.5	1150
ОЭТДИ	0.54	50	—	2.5	1250

* Полимер в равновесно-набухшем состоянии.

указанных изомеров. На термограмме более жесткоцепной полимочевины на основе ДФДИ наблюдаемый релаксационный переход имеет форму скачка с пиком. Такие пики, связанные с гистерезисными процессами при стекловании, характерны для некоторых полимеров, например ПС и ПВХ [8]. Для полимочевинуретанного блок-сополимера на основе олиготетраметиленоксида наблюдаются минимальные значения T_c по сравнению с остальными исследованными сополимерами. При этом в отличие от большинства поли-

эфиуретановых и полиуретанмочевинных блок-сополимеров [9] данный блок-сополимер имеет одну T_c , поскольку его "жесткий" мочевинный блок содержит в своем составе остаток краун-эфира, близкого по природе к эластичному блоку, также представляющему собой простой полимер.

Результаты механических испытаний пленочных образцов полимеров и некоторые их свойства в сухом и равновесно-набухшем состояниях приведены в табл. 2.

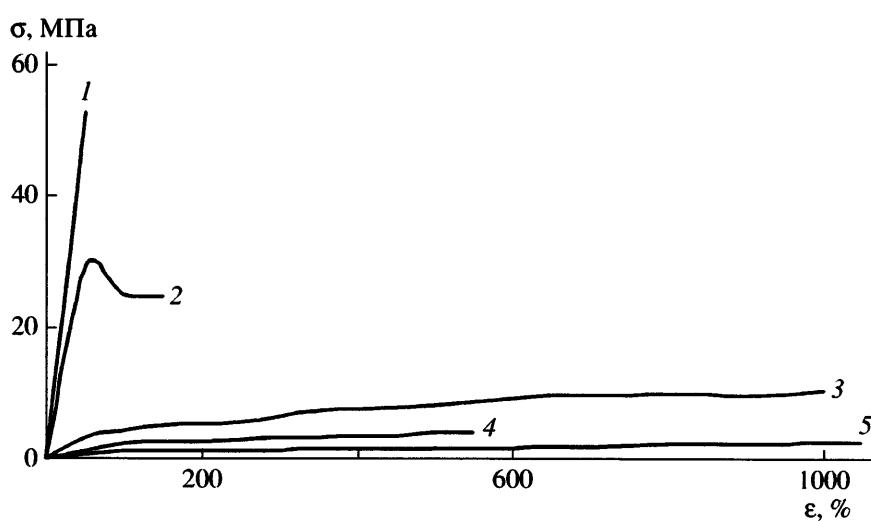


Рис. 2. Кривые растяжения полимочевин на основе ДФДИ (1), ДЦГДИ (2), ГМДИ (3), ДМДИ (4) и ОЭТДИ (5).

Из рис. 2 видно, что кривые растяжения образцов сильно дифференцированы в зависимости от природы используемого сомономера, что хорошо коррелирует с данными ДСК и связано со значительным отличием их структуры. При этом явление вынужденной эластичности в полной мере проявляется только в образце на основе ДЦГДИ. Наиболее высокой прочностью обладают полимочевины на основе ароматического и алициклического диизоцианатов, по-видимому, благодаря присутствию в них ЖК-образований. Их поведение существенно отличается от поведения остальных однофазных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Установлено, что характер кривых растяжения соответствующих набухших образцов определяется в первую очередь их влагосодержанием из-за пластифицирующего действия сорбируемой воды. На примере различающихся по ММ полимочевин на основе ароматического диизоцианата обнаружено, что "запределивание" прочности при разрыве наблюдается при значениях приведенной вязкости полимеров ~0.4–0.5 дL/g.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимочевин проводили в среде хлороформа или изопропилового спирта при добавлении раствора диизоцианата в охлажденный до 5–10°C раствор диамина. В работе использовали продукты фирмы "Aldrich". Диизоцианаты ДФДИ и ДМДИ перегоняли в вакууме в токе инертного газа. После окончания синтеза полимеры переосаждали из изопропанола в этиловый эфир. Выход полученных полимочевин в большинстве случаев был количественным. Состав и строение циклонинейных полимочевин подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР ^1H .

Приведенную вязкость определяли для 0.5%-ных растворов полимеров в ДМФА при 20°C.

Для оценки влагосодержания пленку толщиной 100–150 мкм после взвешивания помещали в дистиллированную воду при 20–25°C. Через 24 ч образец вынимали из воды, отжимали фильтровальной бумагой и взвешивали. Расчет проводили в соответствии с работой [10].

ИК-спектры пленок полимеров записывали на ИК-спектрометре UR-20 в области частот 500–4000 cm^{-1} .

ПМР-спектры полимеров в CDCl_3 регистрировали на спектрометре CXP-200 ("Bruker") на частоте 60 МГц относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилина при 30°C. Спектр ЯМР ^1H полимочевины на основе диаза-18-краун-6 и ДФДИ (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 3.3–3.6 (д, 2H, OCH_2), 3.0–3.2 (с, 2H, NCH_2), 5.5–6.0 (с, 1H, NH), 6.9–7.1 (д, CCH), 7.1–7.3 (д, CCH), 3.8 (с, CH_2).

Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре ДСК-7 фирмы "Perkin-Elmer" (США). Образец нагревали со скоростью 20 К/мин в интервале –40...+140°C. После первого сканирования образец резко охлаждали до начальной температуры и проводили сканирование закаленного образца.

Механические свойства пленочных образцов оценивали с помощью динамометра типа "Поляни" при скорости растяжения 2.2×10^{-4} м/с. Параметры рабочей части образцов составляли (0.2×9) мм. Пленки полимеров толщиной 150–200 мкм готовили из растворов в хлороформе или изопропаноле на стеклянной подложке. Для образцов определяли предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.з.}}$, прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каттарал Р.Б. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000.
2. Heng L.Y., Hall E.A. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 42.
3. Курманалиев М., Ергожин Е.Е., Калмуратова А.А. // Изв. АН Республики Казахстан. Сер. хим. 1992. С. 22.
4. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Савельев Ю.В., Веселов В.Я., Греков А.П., Огородова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1865.
5. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2053.
6. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович А.Е., Штомпель В.И., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 534.

7. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Шаповал Р.Л., Яковенко Д.Ф., Корсакова Л.Н., Валентинов Р.К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1008.
8. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. М.: Химия, 1973.
10. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высшая школа, 1986.

Effect of Diisocyanate Nature on the Properties of Cyclolinear Polyureas Containing Azacrown Ether Groups

A. R. Korigodskii^a, M. A. Dubitskaya^a, S. A. Fotina^a, N. P. Bessonova^b, and V. V. Kireev^a

^a Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

^b State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: korigod@muctr.edu.ru

Abstract—New cyclolinear polyureas based on a crown-containing diamine—1,10-diaza-18-crown-6—and organic diisocyanates of different natures (aliphatic, aromatic, and alicyclic compounds) and an oligomeric diisocyanate have been synthesized. It has been found that, unlike most polyureas, azacrown-containing polymers are soluble in a wide variety of organic solvents. The calorimetric and mechanical properties of these polymers in dry and equilibrium-swollen states have been studied. It has been shown that the basic characteristics of these cyclolinear systems can be tailored by varying the nature of the used diisocyanate.