

Р. С. Давлетбаев, А. И. Ахметшина, Д. Н. Авдеева,
А. М. Гумеров, И. М. Давлетбаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАКРОИНИЦИАТОРОВ АНИОННОЙ ПРИРОДЫ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОМ

Ключевые слова: макроинициаторы анионной природы, 2,4-толуилендиизоцианат, мезопористые полимеры, ИК-спектроскопия, физико-механические свойства.

Методом ИК-спектроскопии исследован механизм полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата к макроинициатору анионной природы в присутствии низкокипящего растворителя. Исследована зависимость физико-механических и сорбционных свойств полимеров от содержания низкокипящего растворителя.

Key words: anionic macroinitiators, 2,4-toluene diisocyanate, mesoporous polymers, IR spectroscopy, physical and mechanical properties.

The mechanism of polyaddition of 2,4-toluene diisocyanate to anionic macroinitiator in the presence of low-boiling solvents was investigated by the IR spectroscopy method. The dependence of mechanical and sorption properties of polymers from the content a low-boiling solvent was investigated.

Введение

Одним из современных направлений развития химии и материаловедения является создание материалов с мезопористой структурой. Мезопористые полимеры перспективны для создания молекулярных фильтров, нанореакторов, носителей катализаторов, подложек для сенсоров, многофункциональных мембран, оптических материалов, прозрачных защитных систем. Полимерные мезопористые материалы получают методами трекового травления, золь-гель технологии, темплатного синтеза в мицеллах ПАВ, сублимационной сушки, обработки в сверхкритическом диоксиде углерода, в микроэмульсиях [1].

Перспективный метод получения мезопористых полимерных материалов основан на особенностях микрофазового разделения блок-сополимеров. Термодинамическая несовместимость блок-сополимеров является движущей силой для процессов самоорганизации и упорядочения структур наноразмерного масштаба. Структура конечного материала будет зависеть от химического строения и в конечном итоге морфологии блок-сополимеров. К основному преимуществу данного метода следует отнести возможность регулирования оптических, физико-механических, сорбционных и т.д. свойств получаемого материала. Интересным с этой точки зрения является получение оптически прозрачных мезопористых полимерных материалов на основе макроинициаторов анионной природы и ароматических изоцианатов.

Целью данной работы является исследование влияния реакционных условий на механизм раскрытия изоцианатных групп и формирование свободного объема в полимерах, получаемых путем активированного макроинициатором анионной природы полиприсоединения 2,4-толуилендиизоцианата.

Экспериментальная часть

Мезопористые полимерные материалы получали на основе макроинициатора анионной природы – блок-сополимера оксида пропилена с оксидом этилена формулы $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{51}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}\text{OK}$, содержащего 10 % концевых калий-алкоголятных групп от общего числа функциональных групп (ППЭГ-К). В качестве реагента, проявляющего способность к полиприсоединению по анионному механизму был использован 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). В качестве низкокипящего растворителя использовался изопентан (ИП).

Для исследований использовались полимерные пленки, полученные при мольном соотношении $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]=1:15$. Изменялось содержание изопентана в его смеси с толуолом, % мас.

ППЭГ-К предварительно обезвоживали путем вакуумирования при $T=100^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,07 кПа в течение 4 ч. 2,4-толуилендиизоцианат очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0,07 кПа. Толуол и изопентан имели марку ОСЧ ТУ 2631-065-44493179-01 и ТУ 0272-028-0015-1638-99.

ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре «ИнфраЛИОМ ФТ-08» методом нарушенного полного внутреннего отражения.

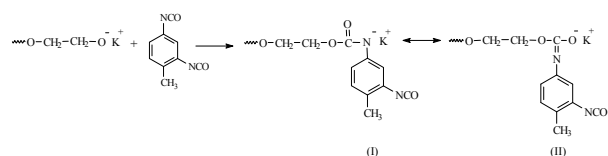
Физико-механические характеристики (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определялись в соответствии с ГОСТ 11262-80 на образцах типа 1 на разрывной машине Inspekt mini, при температуре испытания $20\pm 2^\circ\text{C}$.

Сущность метода водопоглощения заключается в определении весовым методом количества влаги, которое задерживается в образце при выдерживании его в воде в течение заданного времени (ГОСТ 2678-94).

Обсуждение результатов

Известно, что при инициированном раскрытии изоцианатных групп возможно образование по-

лиизоцианатов как ацетальной природы (II), так и со структурой N-замещенного полиамида (I). В работе [2] было установлено, что при взаимодействии ППЭГ-К с ТДИ создаются условия для раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей согласно приведенной ниже схеме:



При этом оставался неясным вопрос о способности О-полиизоцианатных звеньев формировать отдельный блок. Ранее предполагалось, что О-полиизоцианатное звено может преимущественно находиться на концах полимерной цепи за счет стабилизации его структурой крауна [3-4]. В последующих исследованиях было обнаружено, что природа среды оказывает значительное влияние на возможность образования О-полиизоцианатов в изучаемой полимеробразующей системе. В представленной работе в качестве реакционной среды была использована смесь толуола и низкокипящего изопентана.

Были получены ИК-спектры полимеров при синтезе которых варьировалось содержание изопентана от 0 до 20 % масс. Установлено, что во всех спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения 1410 см^{-1} и 1710 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями карбонильной группы, входящей в состав изоциануратов. Было установлено, что интенсивность этих полос, отражающих вклад в формирование полимерной матрицы изоциануратной составляющей, изменяется с ростом содержания в смеси растворителей изопентана (рисунки 1 и 2).

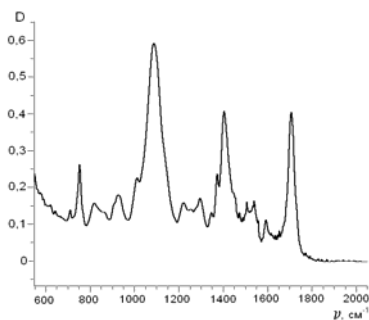


Рис. 1 – ИК спектр полимера, полученного на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 в толуоле

Согласно рисунку 3, с увеличением содержания изопентана происходит значительное убывание интенсивности полос поглощения в области 1410 см^{-1} и 1710 см^{-1} . Так, согласно рис. 2, при содержании изопентана 10 % масс. интенсивность полосы 1410 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям полиизоциануратов, заметно уменьшается. При этом появляется полоса поглощения в области 1670 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{N}$, входящей в состав полиизоцианатной группы ацетальной природы.

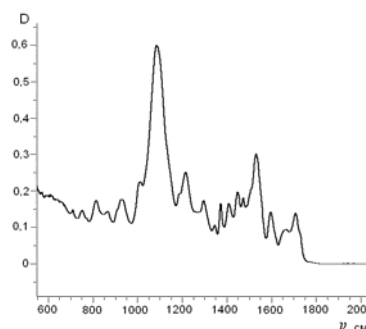


Рис. 2 – ИК спектр полимера, полученного на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 при содержании изопентана 10% мас. в его смеси с толуолом

Таким образом, можно заключить, что изменение природы среды в значительной степени влияет на возможность формирования в полимерах, получаемых на основе калий-замещенного открытоцепного аналога краун-эфиров и ТДИ полиизоцианатных блоков ацетальной природы.

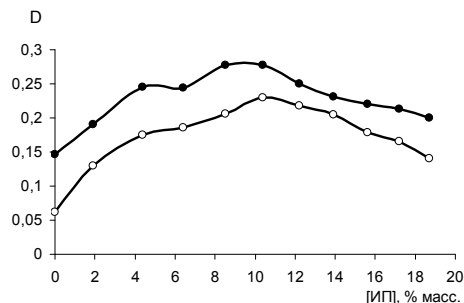


Рис. 3 – Изменение интенсивности поглощения полос 1 - 1700 см^{-1} , 2 – 1410 см^{-1} полимеров, полученных на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 от содержания изопентана в его смеси с толуолом

Данные, полученные с использованием ИК-спектроскопии, коррелируют с результатами физико-механических испытаний и данными, полученными сорбционным методом. Согласно результатам физико-механических испытаний (рисунок 4), с увеличением содержания изопентана наблюдается снижение предельной прочности при разрыве. Наиболее вероятной причиной падения прочности полимера является уменьшение доли полиизоциануратов, которые вносят существенный вклад в формирование узлов пространственной полимерной сетки.

О свободном объеме мезопористых полимеров судили по их водопоглощению, не сопровождающемуся изменением геометрических размеров образцов. Применимость этого метода для оценки объема пустот в исследуемых полимерах была показана в работах [5-6].

Приведенная на рис. 5 зависимость водопоглощения полимерных образцов от содержания изопентана коррелирует с приведенными в данной работе закономерностями изменения прочности и интенсивности полос поглощения в ИК-области спектра (рис. 3, 4). Полученная форма кривой позволяет судить о том, что основной вклад в формирование мезопор в полимере вносит О-полиизоцианатный блок.

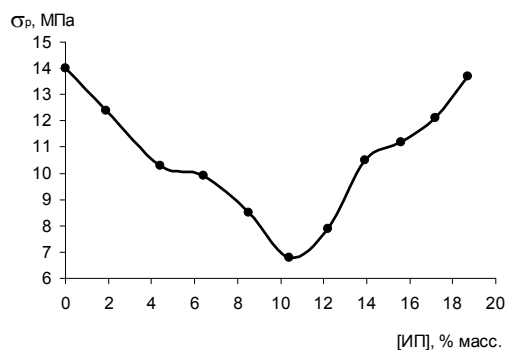


Рис. 4 – Зависимость предельной прочности при разрыве для полимеров, полученных при [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 от содержания изопентана в его смеси с толуолом

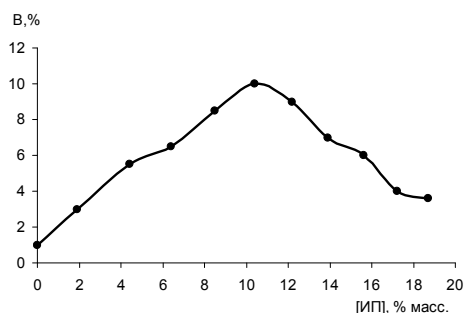


Рис. 5 – Водопоглощение (В, %) полимерных образцов, полученных при различном содержании изопентана в смеси растворителей

Исследование сорбционных свойств полимерных образцов проводили методом электронной

спектроскопии. В качестве адсорбируемого красителя был использован родамин 6G. Было установлено, что способность к сорбции родамина 6G обусловлено содержанием в полимере О-полиизоцианатной составляющей.

Таким образом, исследовано влияние природы среды на возможность образования О-полиизоцианатных блоков при полиприсоединении ТДИ к макроинициатору анионной природы. Установлена корреляция между возможностью формирования О-полиизоцианатов в полимерной матрице и физико-механическими свойствами, свободным объемом и способностью к адсорбции мезопористых полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97022.

Литература

1. Yury Gogotsi. *Nanomaterials Handbook*. Taylor&Francis CRC Press, 2006, P. 800.
2. И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич, Э.О. Екимова и др., *Высокомолек. соед. А.*, **8**, 1494-1501 (2007).
3. И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич, А.М. Гумеров и др., *Высокомолек. соед. А.*, **4**, 592-598 (2010).
4. А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, *Вестник КГТУ*, **19**, 125-130 (2011).
5. И.М. Давлетбаева, А.М. Гумеров, А.Ф. Галяутдинова и др., *Журнал прикладной химии.*, **9**, 1537-1541(2011).
6. А.М. Гумеров, А.Ф. Галяутдинова, И.М. Давлетбаева, А.И. Ахметшина, *Пластические массы.*, **3**, 31-35 (2010).

© **Р. С. Давлетбаев** канд. хим. наук, доц. каф. материаловедения, сварки и структурообразующих технологий КНИТУ им. А.Н.Туполева – КАИ; **А. И. Ахметшина** – мл. науч. сотр. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, aai-89@mail.ru; **Д. Н. Авдеева** – магистр КНИТУ; **А. М. Гумеров** - д-р хим. наук, проф. каф. химической кибернетики КНИТУ, gumerov_a@mail.ru; **И. М. Давлетбаева** - д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, davletbaeva09@mail.ru.