

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 [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15. Изменялось содержание изопентана в его смеси с толуолом, % мас. ППЭГ-К предварительно обезвоживали путем вакуумирования при  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 0,07 кПа в течении 4 ч. 2,4-толуилендиизоцианат очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0,07 кПа. Тoluол и изопентан имели марку ОСЧ ТУ 2631-065-44493179-01 и ТУ 0272-028-0015-1638-99. ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ 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  $20 \pm 2$  °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 полиизоцианатов 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 O-полиизоцианатных звеньев формировать отдельный блок. Ранее предполагалось, что O-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 O-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  $1410 \text{ см}^{-1}$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ , 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  $1410 \text{ см}^{-1}$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ . Так, согласно рис. 2, при содержании изопентана 10 % масс. интенсивность полосы  $1410 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям полиизоциануратов, заметно уменьшается. При этом появляется полоса поглощения в области  $1670 \text{ см}^{-1}$ , 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 -  $1700 \text{ см}^{-1}$ , 2 -  $1410 \text{ см}^{-1}$  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 уменьшением 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.