

красочн. материалы и их применение. -1978. -№ 6. -С. 6—8.

7. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // Физические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 85—93.

8. *Нильсен Л.* // Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.

9. *Копусов Л.И., Шариков В.В.* // Пласт. массы. -1972. -№ 9. -С. 66—69.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 29.07.2005

УДК 544.022.822 + 544.774.2

Л.П. Робота, А.В. Коробейник, Ю.Л. Зуб, Ю.В. Савельєв, **О.О. Чуйко**

СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З УРЕТАНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

На основі золь-гель методу розроблено методику синтезу гібридних органічно-неорганічних матеріалів, що містять уретанові та карбаматні фрагменти. Органічною компонентою одержаних матеріалів були діізоціанатфункціоналізовані діюли складу: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$. Елементарною складовою служив 3-амінопропілтриетоксисилан. Показано, що в результаті взаємодії указаних компонентів утворюються попередники з кінцевими триетоксисилільними групами, гідролітична поліконденсація яких веде до формування прозорих гелів. Висушування останніх у вакуумі супроводжується утворенням прозорих склоподібних матеріалів, що не набрякають у водних розчинниках і не розчиняються у воді.

Серед гібридних органічно-неорганічних матеріалів можна виділити дві групи, які відрізняються одна від одної природою зв'язку між органічною і неорганічною складовими [1]. Як правило, до першої групи відносять гібридні матеріали з фізичним типом зв'язку між органічною та неорганічною компонентами. Друга група об'єднує матеріали з хімічним типом зв'язку між вказаними складовими. Існування хімічного зв'язку між органічною та неорганічною компонентами надає такому гібридному матеріалу нових властивостей, які не притаманні вихідним складовим і викликають значний інтерес з практичної точки зору [2].

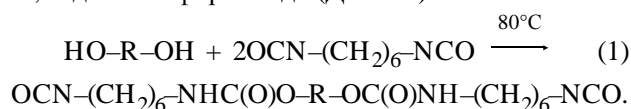
Найбільш поширеним підходом до синтезу матеріалів другої групи є одержання на першому етапі (оліго)полімерів, що містять триалкоксисилільні групи з подальшим їх використанням в реакції гідролітичної поліконденсації [3]. Далі утворені гелі обробляються за допомогою прийомів, характерних для золь-гель методу [4], що веде до утворення ксерогелів з розвинутою сіткою полісилоксанових зв'язків. Слід зазначити, що природа органічної компоненти та умови реакції гідролітичної поліконденсації (природа неводного розчинника та каталізатора, режим гелювання тощо) і обробки гелю (режим старіння,

відмивання та сушки) суттєво впливають на властивості та морфологію кінцевих продуктів. Слід відзначити, що матеріали, в яких органічна та елементарно-органічна складові об'єднані уретановими та карбаматними фрагментами, перспективні для використання як полімерні електроліти [5], фотолюмінесцентні [6, 7], фотохромні [8] та інші оптичні матеріали [9, 10].

Дослідження присвячене розробці оптимальних умов золь-гель синтезу нових гібридних органічно-неорганічних матеріалів, одержаних з використанням діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів.

Вихідними речовинами при синтезі служили: 3-амінопропілтриетоксисилан, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (АПТЕС, 98 %, Aldrich); 1,6-діізоціанатогексан (ДІЦГ, 97 %) та мономерні діюли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$, де $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ та $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Синтез діізоціанатфункціоналізованих аліфатичних діолів (ДІЦФ) складу $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ проводили в N,N -диметилформаміді (ДМФА) за схемою:



Одержані ДІЦФ використовували для синтезу

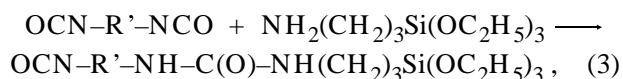
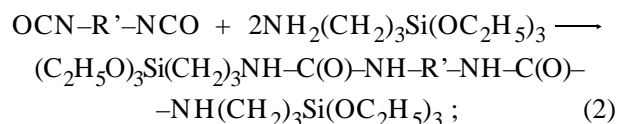
© Л.П. Робота, А.В. Коробейник, Ю.Л. Зуб, Ю.В. Савельєв, **О.О. Чуйко**, 2006

зу двох серій кремнійвмісних гібридних матеріалів. У першій серії мольне співвідношення ДІЦФ:АПТЕС складало 1:1, в другій — 1:2. Повноту перебігу реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії (UR-20) — до повного зникнення смуг поглинання в області 2200—2300 см^{-1} , характерних для NCO-групи. У кінці реакції розчини прогрівали при 75—80 °С протягом 1—2 год. До охолоджених розчинів при постійному перемішуванні краплями додавали водний розчин фториду амонію (мольне співвідношення АПТЕС : вода : фторид-йон складало 1:1.5:0.01). Утворення прозорого гелю відбувалось протягом 20—30 хв, що супроводжувалось явищем опалесценції. Через 24 год гель подрібнювали і сушили у вакуум-сушильній шафі при 60 °С протягом 48 год.

Дізоціанатна функціоналізація аліфатичних діолів є загальновідомим прийомом у синтезі поліуретанів. Оскільки дізоціанатфункціоналізовані етиленгліколь, діетиленгліколь та 1,4-бутандіол добре розчинні в ДМФА, триалкоксисилільний прекурсор силсексвіоксанового наногібрида було одержано в указаному розчиннику взаємодією дізоціанатфункціоналізованого діолу з кремнійвмісним первинним аміном — АПТЕК.

Досліджено кінетику взаємодії 3-амінопропілтриетоксисилану з дізоціанатфункціоналізованим етиленгліколем та діетиленгліколем (таблиця). Перебіг реакції контролювали за співвідношенням інтенсивностей смуг при 2290 і 2950 см^{-1} . Як видно з таблиці, швидкість перебігу реакції ДІЦФ

на основі етиленгліколю з АПТЕС вища при мольному співвідношенні 1:1, в порівнянні з аналогічною реакцією, де мольне співвідношення реагентів складало 1:2. Крім того, для досягнення повноти перебігу реакції в обох випадках розчини необхідно нагрівати при 75—80 °С протягом 1—2 год. Відсутність в ІЧ-спектрах продуктів реакції смуг поглинання в області 2200—2300 см^{-1} свідчить про повну трансформацію NCO-груп ДІЦФ. Не викликає сумніву, що при співвідношенні ДІЦФ : АПТЕС, рівному 1:2, відбувається утворення лінійних полімерів з карбаматними фрагментами (2), в той час як при співвідношенні ДІЦФ : АПТЕС 1:1 відбувається утворення більш складних полімерів просторової структури [11] за участю реакційноздатних NCO-груп кремнійвмісного ізоціанату (3) і рухомих атомів водню уретанової та карбаматної груп з утворенням алофанатних та біуретових фрагментів в складі полімерного ланцюга:



де $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_6\text{-NHC(O)O-R-OC(O)NH-}(\text{CH}_2)_6\text{-}$.

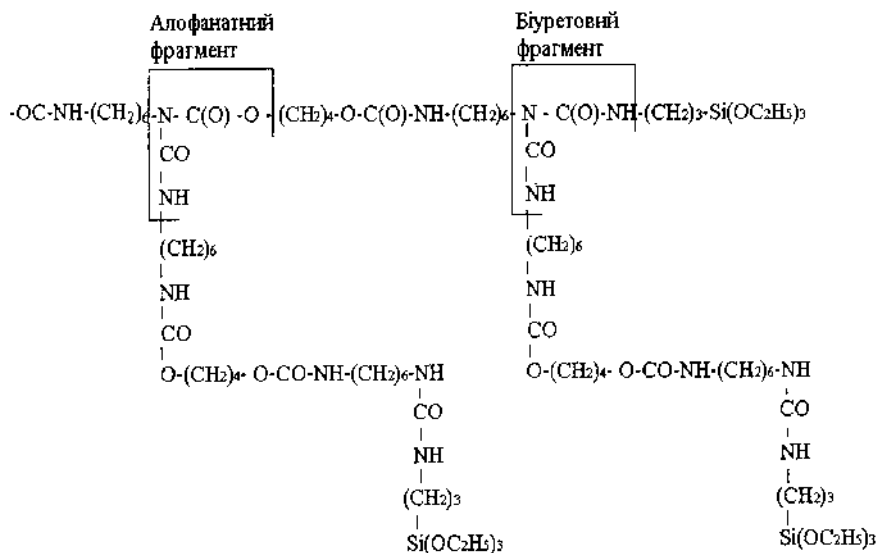
Схематичне зображення такої полімерної структури на прикладі ДІЦФ 1,4-бутандіола представлено нижче (див с. 65).

Введення води до охолоджених диметилформамідних розчинів силсеквіоксанових прекурсорів наногібридів у присутності сильного нуклеофілу (фторид-йону) викликає реакцію гідролітичної поліконденсації. Її результатом є утворення прозорих гелів, у яких з часом з'являється опалесценція. Сушка у вакуумі гелів супроводжувалась утворенням ксерогелів у вигляді напівпрозорих склоподібних речовин.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри одержаних ксерогелів (Thermo Nicolet NEXUS FTIR, з KBr). Слід зазначити, що спектри всіх зразків в області вище 2500 см^{-1} містять три інтенсивні смуги поглинання при ~2860, ~2930 і 3309—3322 см^{-1} , які відносяться до $\nu_s(\text{CH})$, $\nu_{as}(\text{CH})$ та $\nu(\text{NH})$ груп відповідно [12], що підтверджує наявність у структурі ксерогелів метиленових та амідних ланок і участь

Результати дослідження кінетики взаємодії АПТЕС з деякими дізоціанатами

Взаємодія з дізоціанатом, одержаним на основі			
етиленгліколю (ДІЦ : АПТЕС=1:1)		діетиленгліколю (ДІЦ : АПТЕС=1:2)	
Час / температура	Непрореагований дізоціанат, %	Час / температура	Непрореагований дізоціанат, %
Перед початком реакції / 20 °С	100	Перед початком реакції / 20 °С	100
30 хв / 20 °С	78	5 хв / 20 °С	100
40 хв / 20 °С	70	30 хв / 20 °С	89
17 год / 20 °С	57	40 хв / 80 °С	83
35 хв / 75 °С	50	150 хв / 80 °С	16
60 хв / 75 °С	42	210 хв / 80 °С	2
120 хв / 75 °С	20		
Наступні 24 год / 20 °С	0.3		



му випадку спостерігається перекриття смуг поглинання. Інтенсивна смуга поглинання при 1258 cm^{-1} обумовлена деформаційним позаплощинним коливанням групи CNH (амід III). Імовірно, що валентним коливанням $\nu(\text{C}-\text{O})$ ефірних груп відповідає смуга поглинання середньої інтенсивності при $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, яка спостерігається в ІЧ-спектрах зразків, синтезованих з використанням гліколів. ІЧ-спектри ксерогелів, одержаних при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (рис. 1, спектри 1–3), подібні до описаних

останніх в утворенні водневих зв'язків.

В ІЧ-спектрах також спостерігається група інтенсивних смуг поглинання в області $1250\text{—}1750 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1), але їх кількість та форма залежать від співвідношення ДЦФ : АПТЕС, використаного при синтезі попередників. Так, якщо це співвідношення складало 1:2, то в ІЧ-спектрі ксерогелю, одержаного з використанням попередника на основі 1,4-бутандіолу, ідентифікується інтенсивна і гостра смуга поглинання при 1694 cm^{-1} , яка має плече при 1655 cm^{-1} (рис. 1, спектр 4).

У випадку ІЧ-спектрів ксерогелів, синтезованих з використанням попередників на основі етиленгліколю і діетиленгліколю, теж спостерігається інтенсивна смуга поглинання біля 1706 cm^{-1} . Однак згадане вище плече трансформується в окремі смуги поглинання, які знаходяться відповідно при 1661 і 1652 cm^{-1} (рис. 1, спектри 5,6). Інтенсивна смуга поглинання, що розташована в області $1559\text{—}1585 \text{ cm}^{-1}$, уширена і має слабо виражене плече зі сторони низьких частот. Таким чином, перші дві смуги поглинання можна віднести до CO-групи (амід I), а третю — до деформаційного коливання (в площині) групи CNH (амід II) уретанового та карбаматного угруповань відповідно. Тобто в останньо-

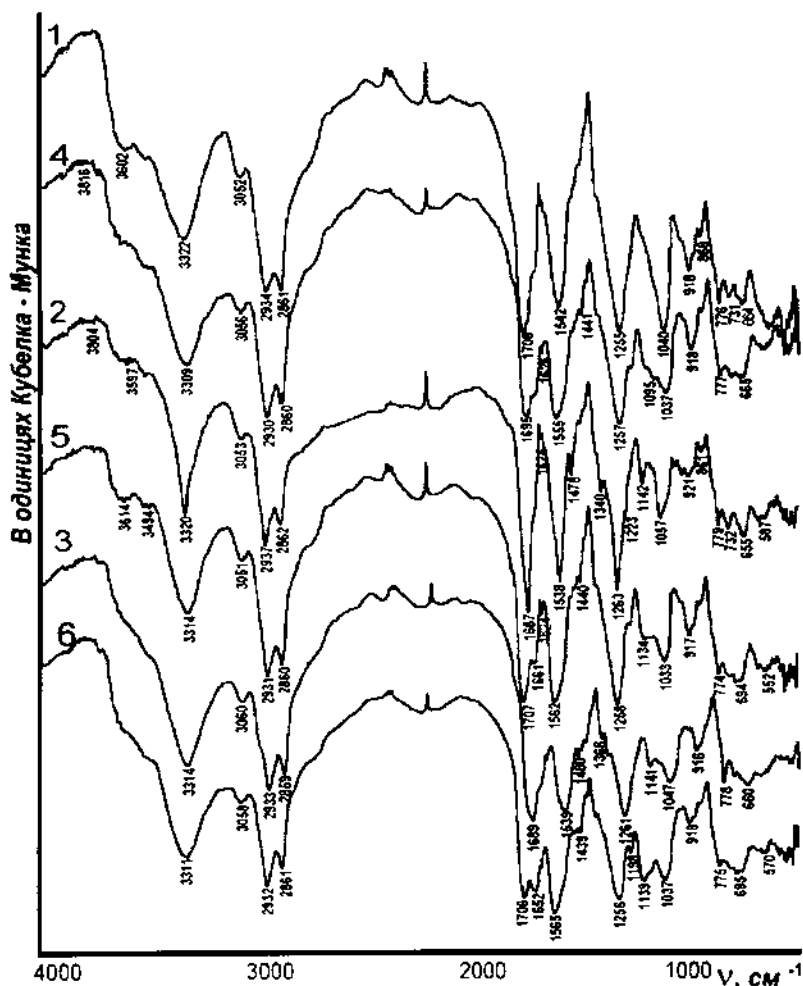


Рис. 1. ІЧ-спектри ксерогелів, одержаних з використанням 1,4-бутандіолу, етиленгліколю і діетиленгліколю при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (1–3) та 1:2 (4–6).

вище. Однак смуга поглинання при $1687\text{--}1706\text{ см}^{-1}$ (амід I) в цих спектрах не має плеча, а наступна інтенсивна смуга поглинання (амід II) зсунута в низькочастотну область на $\sim 17\text{--}46\text{ см}^{-1}$ у порівнянні з її положенням в ІЧ-спектрах ксерогелів, синтезованих з використанням попередників, які були одержані при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:2. Це може служити побічним доказом присутності в цих зразках алофанатних та біуретових фрагментів (див. схему), що супроводжується меншою упорядкованістю структури макромолекули, останнє зменшує імовірність утворення водневих зв'язків. У такому випадку спостерігається зсув смуги "амід II" в низькочастотну область та зменшення її інтенсивності [13]. Зазначимо, що ІЧ-спектри всіх зразків містять інтенсивну смугу поглинання в області $1033\text{--}1058\text{ см}^{-1}$, яку можна віднести до валентних коливань силосанових зв'язків, що утворились під час реакції гідролітичної поліконденсації триетоксисилільних груп.

Термоокислювальну стійкість розроблених матеріалів досліджено за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердей Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) у динамічному режимі при швидкості нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ на повітрі в інтервалі температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ (тигель керамічний, еталон — Al_2O_3). Проведено аналіз даних, одержаних методами термогравіметрії (ТГ) і диференціальної термогравіметрії (ДТГ) (максимальна похибка аналізу 2%). На кривих термолізу (рис. 2) в інтервалі температур $20\text{--}115\text{ }^\circ\text{C}$ не спостерігається втрат маси (відхилення до $\sim 1\%$ вкладається в похибку аналізу), що свідчить про відсутність у зразках етанолу та води — можливих побічних продуктів реакції, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Криві ДТГ та ТГ вказують на початок деструкції одержаних полімерів при температурах вище $220\text{ }^\circ\text{C}$. До $420\text{ }^\circ\text{C}$ процес відбувається двостадійно з максимальними швидкостями при 310 та $350\text{ }^\circ\text{C}$ (для зразку, одержаного при співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1) і 310 та $370\text{ }^\circ\text{C}$ (для зразку, одержаного при співвідношенні 1:2). Відповідно до цього, на кривій ДТГ спостерігаються ендотермічні ефекти (рис. 2). Згідно з літературними даними [14] можна припустити, що перша стадія деструкції пов'язана з руйнуванням карбамідних та уретанових груп, а друга — з руйнуванням

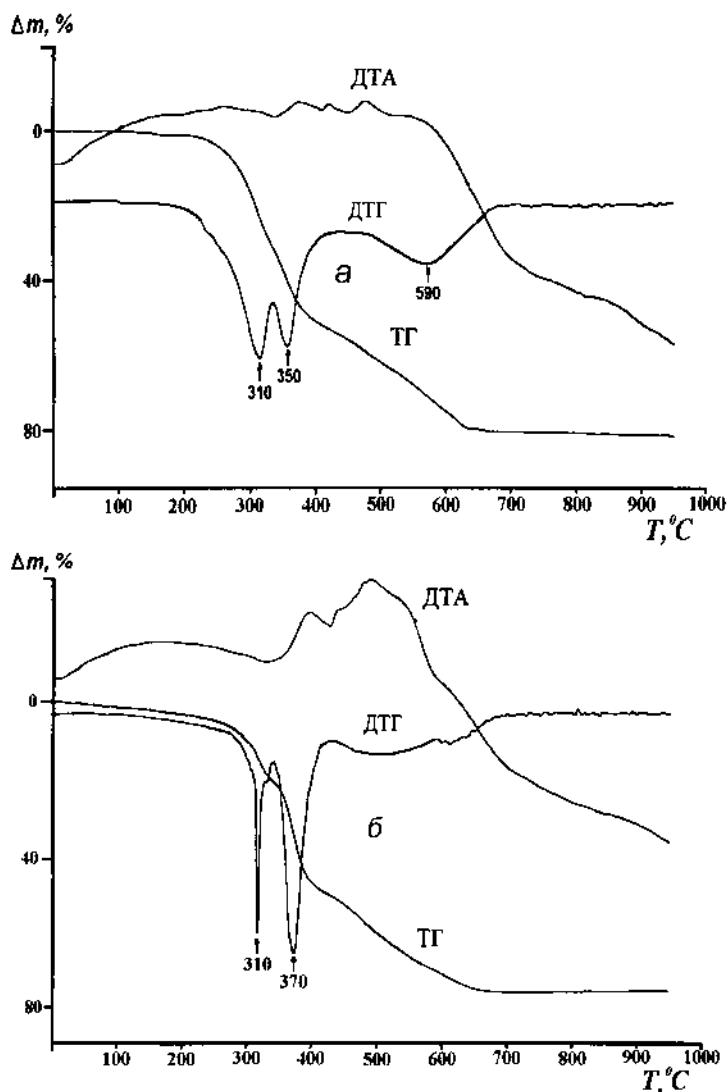


Рис. 2. Криві ДТА, ТГ та ДТГ зразків, одержаних на основі діізоціанатфункціоналізованого 1,4-бутандіолу при мольному співвідношенні ДЦФ : АПТЕС, рівному 1:1 (а) та 1:2 (б).

метиленових ланцюгів. Інтенсивність піків ендотермічних ефектів прямо пропорційна вмісту ДЦФ у зразках. Загальна втрата маси, як і очікувалось, при співвідношенні 1:1 дещо більша (80% мас.), ніж при співвідношенні 1:2 (72% мас.).

Отже, при взаємодії ДЦФ на основі 1,4-бутандіолу, етиленгліколю та діетиленгліколю з АПТЕС в розчині ДМФА утворюються прекурсори, гідролітична поліконденсація яких в присутності фторид-йону як каталізатора приводить до утворення термічностійких до $220\text{ }^\circ\text{C}$ гібридних органічно-неорганічних матеріалів, що містять у складі полімерного ланцюга карбамідні,

уретанові, алофанатні та біуретові фрагменти. Подальша обробка одержаних продуктів приводить до одержання прозорих гелів.

РЕЗЮМЕ. На основе золь–гель метода разработана методика синтеза гибридных органо-неорганических материалов, содержащих уретановые и карбаматные фрагменты. Органической компонентой полученных материалов являлись диизоцианатфункционализованные диолы состава: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ и $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$. Элементарной составляющей является 3-аминопропилтриэтоксисилан. Показано, что в результате взаимодействия указанных компонентов в растворе ДМФА образуются прекурсоры с концевыми триэтоксисилильными группами, гидролитическая поликонденсация которых приводит к формированию прозрачных гелей. Высушивание последних в вакууме при 60°C сопровождается образованием прозрачных стеклообразных гибридных материалов, не набухающих в органических растворителях и не растворимых в воде.

SUMMARY. Method of synthesis of hybrid organo-inorganic materials, comprising urethane and carbamate fragments has been elaborated on the basis of sol-gel technique. Diisocyanate-functionalized diols of following composition: $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})\text{O}-\text{R}-\text{OC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, where $\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ and $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, were the organic component of obtained materials. Elementoorganic part was the 3-amino propyltriethoxysilane. It is shown, that as a result of interaction of the noted components in DMFA solution, precursors with terminal triethoxysilil groups are formed. Hydrolytic polycondensation of these groups in presence of fluoridion as catalyst $\text{F}:\text{Si}=1:100$, results in transparent gels formation. Drying of the latter at 60°C in a vacuum accompanies

with formation of a transparent glass-similar hybrid materials, inswellable in organic solvents and insoluble in water.

1. Schubert U., Husing N., Lorenz A. // Chem. Mater. -1995. -7. -P. 2010—2027.
2. Judeinstein P., Sanchez C. // J. Mater. Chem. -1996. -6. -P. 511—525.
3. Dang T.D., Chen J.P., Arnold E.F. // Hybrid Organic-Inorganic Composites / Eds. J.E. Mark, C.Y.-C. Lee, P.A. Bianconi. -ACS, 1995. -585. -P. 280—290.
4. Brinker J.C., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academic Press, 1990.
5. Bermudez V. De Z., Carlos L.D., Alcaccer L. // Chem. Mater. -1999. -11. -P. 569—580.
6. Carlos L.D., Bermudez V. De Z., Ferreira R.A. Sa et al. // Ibid. -1999. -11. -P. 581—588.
7. Carlos L.D., Ferreira R.A. Sa, Bermudez V. De Z., Ribeiro S.J.L. // Adv. Funct. Mater. =2001. -11. -P. 111—115.
8. Biteau J., Chaput F., Lahlil K. et al. // Chem. Mater. -1998. -10. -P. 1945—1950.
9. Motakef S., Suratwala T., Roncone R.L. et al. // J. Non-Crystal. Solids. -1994. -178. -P. 31—36.
10. Boev V.I., Silva C.J.R., Hungerford G., Gomes M.De J.M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. -1997. -31. -P. 131—135.
11. Лунатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -К.: Наук. думка, 1974.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке З. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Мир, 1966.
13. Person W.B., Zerbi G. Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy. -Amsterdam: Elsevier, 1982.
14. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. -К.: Наук. думка, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 21.02.2005