

УДК 678.664:678.744.32:54.128:544.142.3

Серов В. Г.

ГІБРИДНІ ПОЛІМЕРИ ЗІ ЗДАТНІСТЮ ДО ХЕЛАТОУТВОРЕННЯ

Отримано органо-неорганічні гібридні полімери з фрагментами, здатними утворювати хелати. До складу цих полімерів на стадії преполімеру було введено хлористий барій. Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням встановлено, що відбуваються зсуви максимумів поглинання, які відображають процеси утворення сандвічевих комплексів – один іон барію на дві порожнини краун-етерного фрагменту та подальші зміни в структурі міжвузлових органічних ланцюгів. За допомогою даних скануючої електронної мікроскопії показано, що хаотична структура полімеру, яка не містить солі, змінюється шаруватою структурою в полімері з введеним хлоридом барію. Встановлено, що введення солі призводить до незначних змін в стійкості до термодеструкції на повітрі.

Вступ

Органо-неорганічні гібриди (ОНГ) – перспективний клас полімерних матеріалів [1], яким притаманний комплекс властивостей, зумовлений поєднанням в їх структурі фрагментів органічної та неорганічної природи. Неорганічні фрагменти надають таким полімерам ефект «підсилення», оскільки вони більш стійкі до дії підвищених температур, тертя, радіологічного випромінювання та інших агресивних факторів. Органічні фрагменти ОНГ у процесі синтезу можуть бути піддані хімічній функціоналізації, що дозволяє легко вводити до їх складу фрагменти зі специфічною функцією. Однією з таких функцій може бути здатність до утворення хелатних комплексів металів [2]. З-поміж широкого спектра хелатоутворюючих сполук краун-етери відрізняються здатністю до утворення комплексів з багатьма металами, особливо з лужними та лужноземельними [3], які є досить стабільними до дії різних хімічних факторів [4].

ОНГ, що містять фрагменти, здатні до утворення хелатів, є об'єктами дослідження для створення сорбуювальних матеріалів [5]. Але не менш важливим напрямом є створення матеріалів зі специфічними властивостями, зумовленими наявністю в їх складі хелатних комплексів. Такі матеріали можуть бути перспективними як каталізатори [6], сенсори [7] чи матеріали з люмінесцентними властивостями [8].

Матеріали та методи досліджень

Преполімери ОНГ було одержано шляхом багатостадійного синтезу, при якому краун-етер, здатний до утворення хелатних комплексів, вводили в макромолекулярний ланцюг у складі прекурсору. Процес відбувався за схемою 1.

Отриманий преполімер перетворювали в ОНГ шляхом золь-гель синтезу. На основі поліетиленгліколей різної молекулярної маси (стадія А) від ПЕГ300 до ПЕГ1000 синтезовано низку краун-етеромісних ОНГ: ОНГ-1 – ПЕГ300, ОНГ-2 – ПЕГ600 та ОНГ-3 – ПЕГ1000 згідно з раніше описаними умовами [9]. Введення солі металу – комплексоутворюючого компонента відбувалося перед стадією гідролізу кремніємісного преполімеру шляхом додавання до його диметилформамідного розчину розчин хлориду барію (7,5 г/л) в диметилсульфоксиді (ДМСО) з розрахунку 1 моль-іон барію на два мольні фрагменти краун-етеру. Концентрація преполімеру в органічному розчиннику (суміші ДМФА та ДМСО) становила 5 % (мас.) Далі розчин перемішували 5 годин при температурі 60 °С.

Для вивчення методом ПМР кремніємісних преполімерів їх розчини в ДМФА додавали в ізопропанол при перемішуванні (з розрахунку на 1 об'єм розчину в ДМФА 5 об'ємів ізопропанолу). Далі осад відділяли за допомогою центрифуги та висушували в вакуумі масляного насосу.

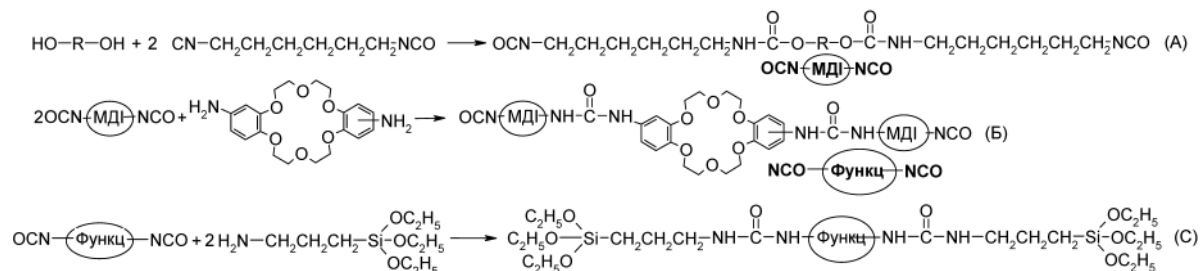


Схема 1

Спектри ПМР знімали з розподільчою здатністю 500 MHz з розчинів DMSO-d₆.

Для вивчення ОНГ методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧФП) зразки готували у вигляді тонких плівок завтовшки ~ 10 мк, які одержували шляхом реакційного формування на поверхні тefлону з розчинів преполімерів у ДМФА при кімнатній температурі (18(±1)°C. ІЧФП-спектри поглинання ОНГ реєстрували за допомогою спектрометра Tensor FTIR (Bruker) з розподільною здатністю 4 см⁻¹ в ділянці 600–4000 см⁻¹ при температурі 18(±1)°C. Стійкість ОНГ в умовах термічної деструкції на повітрі вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) на дериватографі системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1000 (Угорщина) шляхом нагрівання наважки (100 мг) в тигелі з Al₂O₃ зі швидкістю 10 °C/хв.

Просторову організацію ОНГ досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопу SUPER-PROBE – 733.

Результати та їх обговорення

ПМР спектр одержаного прекурсору має характеристичні сигнали, які в цілому відповідають очікуваній структурі (рис. 1):

Одержаний бісилановий прекурсор використано для синтезу органо-неорганічного гібридного полімеру золь-гель методом [9]. Такі полімери мають порівняно з поліуретановими аналогами підвищену на 40–60 °C температуру початку активної термодеструкції.

Метод ІЧ-спектроскопії дозволяє аналізувати стан фрагментів полімеру за положенням та інтенсивністю смуг характеристичного поглинання хімічними зв'язками. Введення в процесі золь-гель синтезу хлориду барію до розчину кремнієвмісного преполімеру (рис. 2) супровод-

жується зміщенням смуги поглинання ν(C-O-C) краун-етеру ~ на 10–20 см⁻¹, що підтверджується і літературними даними [10]. Крім того, відбувається зсув максимумів поглинання в ділянках смуг «амід1» сечовинних (з 1661 см⁻¹ до 1636 см⁻¹) та уретанових (1718 см⁻¹ до 1702 см⁻¹) груп. Ці зсуви вірогідно відображають зміни кількості різних типів асоціатів сечовинних (I) [11] та уретанових (II) [12] груп, що може бути проілюстровано схемою 2.

Такі зміни логічно пов'язувати з передбаченим нами утворенням комплексів іон-барію-порожнина краун-етеру складу іон:ліганд = 1:2, так званих сендвічевих комплексів [3].

Вивчення термоокислювальної деструкції хелатовмісних ОНГ показало невеликі зміни матеріалів порівняно з їх аналогами, що не містять хелатних комплексів (рис. 3). При вивченні серії немодифікованих полімерів подібної структури було відмічено тенденцію до збільшення стійкості до термодеструкції на повітрі з підвищенням рівня міжланцюгової взаємодії (що підтверджено також і результатами ІЧ-спектроскопічного дослідження з Фур'є перетворенням) [9]. Тому логічним було очікування позитивного впливу хелатного комплексу барію, утворення якого супроводжується зростанням міжланцюгової взаємодії, на стійкість ОНГ до термодеструкції. Можна припустити, що утворення хелату, крім підвищення міжланцюгової взаємодії, спричинює також і спорідненість комплексу металу до кисню, або утворення сендвічевих комплексів спричинює збільшення вільного об'єму в полімерах, що має призвести до збільшення швидкості транспорту кисню в товщу полімеру.

Мікрофотографії (рис. 4), як і результати ІЧФП досліджень, дають можливість спостерігати зміни в просторовій організації ОНГ-1 внаслідок процесу комплексоутворення: вихідний полімер

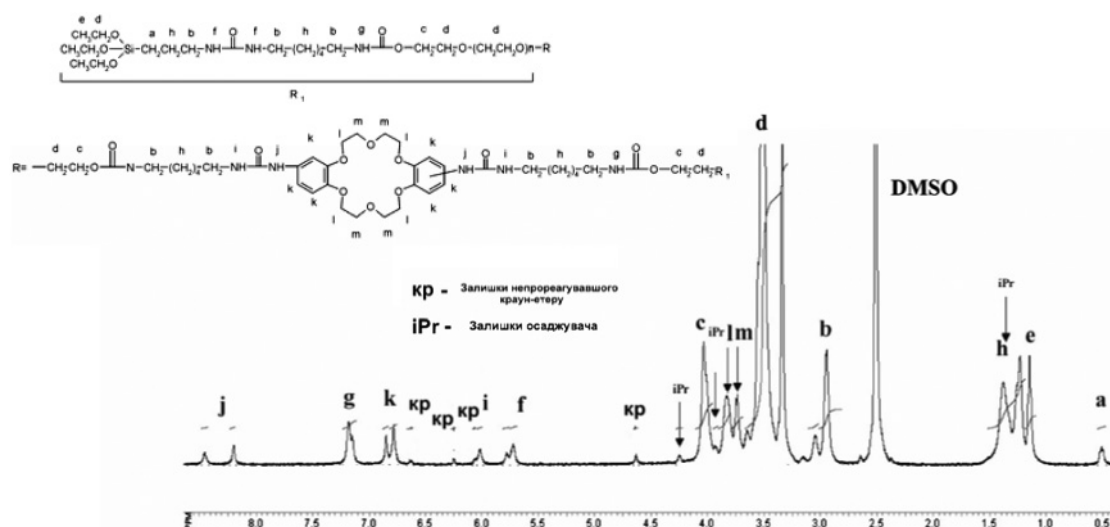


Рис. 1. ПМР спектр прекурсору ОНГ-3

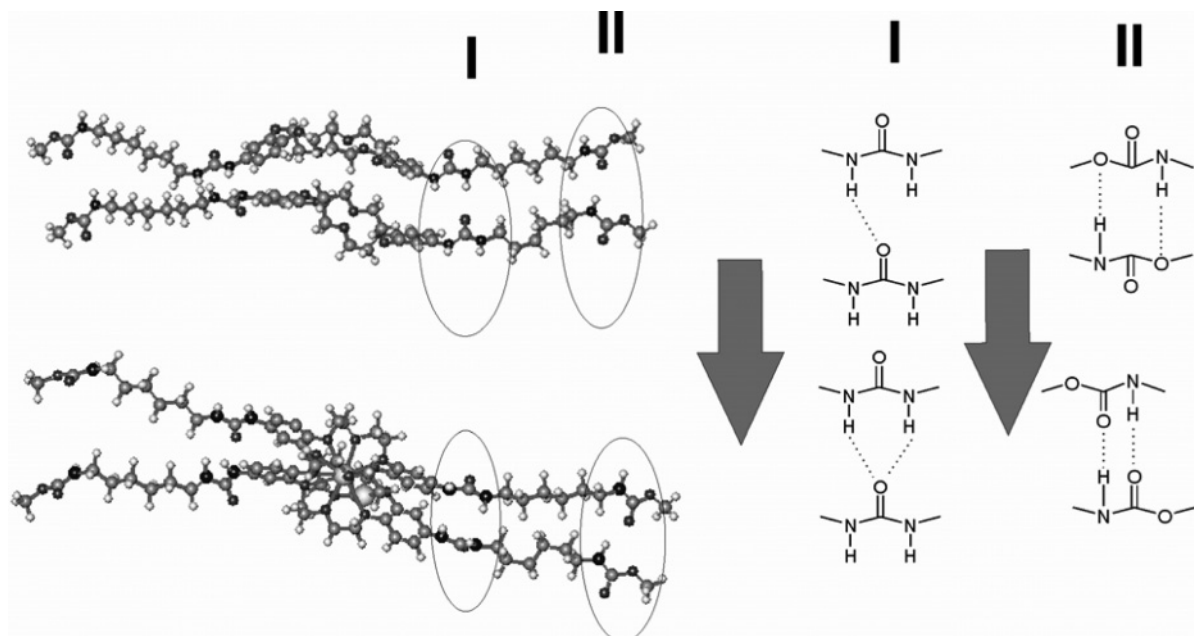
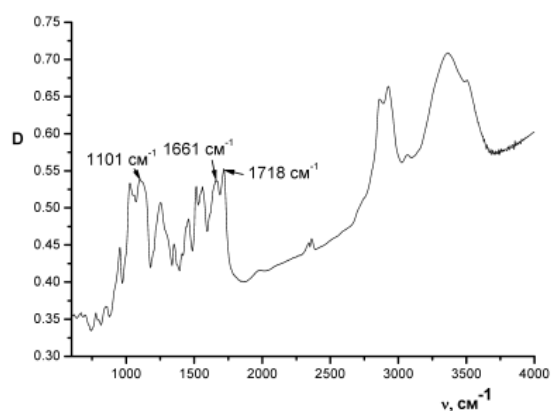
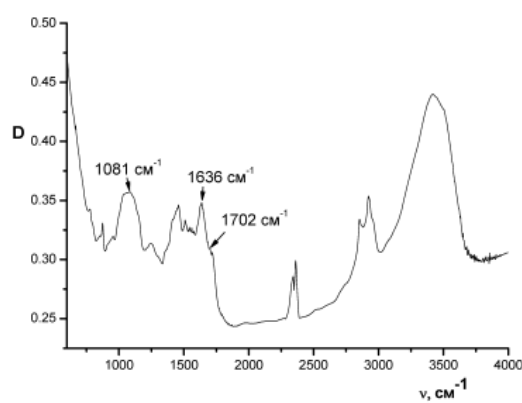


Схема 2



a



б

Рис. 2. ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням ОНГ-2 (*a*) та ОНГ-2 з $BaCl_2$ в їх складі (*б*)

має хаотичну структуру, тоді як структура його хелатовмісного аналога – шарувата (схема 2).

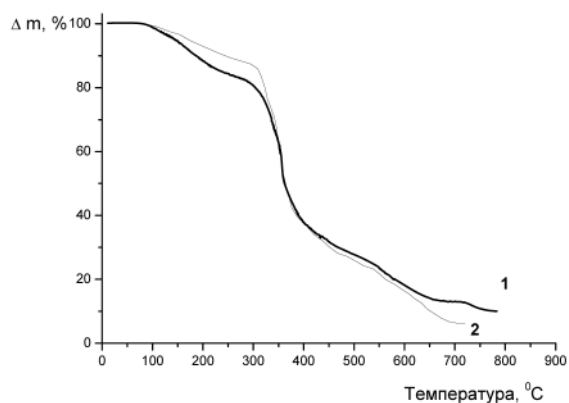
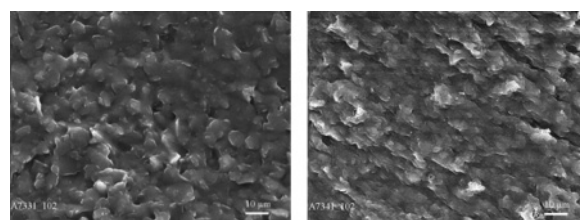


Рис. 3. Термогравіметрична крива ГП-ПЕГ300 (2) та його барійхелатовмісного аналога (1)



a

б

Рис. 4. Хаотична структура ОНГ-1 (*a*) та шарувата структура його хелатовмісного аналога (*б*).

Висновки

Таким чином, синтезовані ОНГ з активними краун-етерними фрагментами здатні до хелатоутворення. Ця особливість ОНГ може бути використана як фактор ефективного регулювання просторової організації полімерів. Введення

хелатних комплексів до складу ОНГ супроводжується помірним впливом на їх стійкість до термоокислювальної деструкції. Одержані полімери можуть бути використані для створення нових

функціональних матеріалів, активність яких забезпечується та регулюється введенням іонів металів, що супроводжується утворенням хелатних комплексів «метал-фрагмент полімеру».

1. Помогайло А. Д. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 60.
2. Tavlarides L. L. et al. // Tsinghua science and technology. – 2006. – Vol. 11. – P. 233.
3. Хираока М. Краун-соединения / М. Хираока. – М. : Мир, 1986. – С. 363.
4. Draye M., Favre-Reguillon A., Faure R., Lemaire M. // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – Vol. 77. – P. 581–584.
5. V. Bekiari, P. Lianos // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 147, № 1–2. – P. 184–187.
6. Blum J. Catalysis and reactivity with sol-gel entrapped organic and organometallic chemicals / J. Blum, D. Avnir // Handbook of sol-gel science and technology / Ed. by S. Sakka. – Osaka : Kyoto University. – New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer academic publishers, 2005. – Vol. 3. – P. 507–527.
7. Salinas-Castillo A., Pastora I., Mallavia R., Reyes Mateo C. // Biosensors and Bioelectronics. – 2008. – Vol. 24, № 4. – P. 1053–1056.
8. Escribano P., Julián-López B., Planelles-Aragó J., Cordoncillo E., Vianab B., Sanchez C. // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 23–40.
9. Серов В. Г., Перехрест А. И., Литвяков В. И., Робота Л. П., Савельев Ю. В. // Доповіді НАН України. – 2008. – №7. – С. 135–140.
10. Цивадзе А. Ю. Координационные соединения металлов с краун-лигандами / А. Ю. Цивадзе, А. А. Варнек, В. Е. Хуторский. – М. : Наука, 1991. – 397 с.
11. Coleman M., Sobkowiak M., Pehlert G., Painter P. // Macromol. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 198. – P. 117–134.
12. Ватулёв В. Н. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов / В. Н. Ватулёв, С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча. – К. : Наук. думка, 1985. – 188 с.

V. G. Sierov

CHELATES FORMING HYBRID POLYMERS

Organic-inorganic hybrid polymers with fragments which are able to form chelates have been developed. On the stage of precursor's formation the barium chloride has been introduced into the polymer compositions. The shifts of absorption maxima have been determined by FTIR spectroscopy. This testifies to formation of sandwich complexes: one ion of barium for two crown-ether cavities as well as further changes in the structure of internodal organic chains. It has been shown by the SEM method that the chaotic structure of polymer has been changed to the layered structure with introduction into the system of barium chloride ion. Thermostability of polymers was not essentially affected by the salt addition.