

УДК 541.138:546.131:546.72:547.239

## Образование модифицирующих полиуретаны добавок на основе хлоридов переходных металлов и 2,4-толуилендиизоцианата

Г. В. БУРМАКИНА<sup>1</sup>, Н. И. ПАВЛЕНКО<sup>1</sup>, А. И. РУБАЙЛО<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: rai@icct.ru

<sup>2</sup>Красноярский государственный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 30.07.03; после доработки 10.09.04)

### Аннотация

Обобщены результаты электрохимического исследования механизма образования модифицирующих полиуретаны металлосодержащих добавок в системах типа  $\text{CuCl}_2$ -2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ),  $\text{FeCl}_3$ -N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА)-2,4-ТДИ и  $\text{CoCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$ . Установлено, что необходимым условием для протекания реакций в системах первого типа является присутствие воды, в случае системы с  $\text{FeCl}_3$  – наличие восстановителя (ДЭГА), в системах типа  $\text{CoCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$  – дополнительное введение окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Показано, что в результате редокс-процессов, протекающих в этих системах, образуются полиядерные гетеровалентные комплексы переходных металлов с 4,4'-диметил-3,3'-диизоцианатоазобензолом, а при добавлении ДЭГА – с нитроном. Установлена важная роль хлорид-ионов в образовании гетеровалентных пар в модифицирующих полиуретаны добавках.

### ВВЕДЕНИЕ

Металлосодержащие полимеры – один из важнейших элементов современных технологий. Введение переходных металлов в органическую полимерную матрицу приводит не только к улучшению многих физико-механических свойств полимера (например, термостойкости), но и к возникновению новых свойств, например магнитной восприимчивости, более высоким показателям тепло- и электропроводности, биологической и каталитической активности.

В настоящее время разработано несколько способов получения металлосодержащих полимеров, основанных на введении металлов или их солей в расплав полимера [1]. Однако эти методы не позволяют добиться равномерного распределения частиц металла по объему полимера, что ухудшает физико-механические характеристики материала.

Наиболее перспективны методы введения комплексов металлов непосредственно в процессе синтеза полимера [2–4], приводящие к изменению его химической структуры, что позволяет получить структурно-однородные продукты с заданными свойствами. Оптимальный путь химической модификации полимера – это введение в полимеробразующую систему металлосодержащей добавки, представляющей собой продукт взаимодействия одного из мономеров, образующих данный полимер, с комплексами переходных металлов.

На основе олигоэфирдиолов и продуктов реакции 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) с хлоридами переходных металлов (модифицирующих добавок) синтезированы металлосодержащие полиуретаны (МСПУ) [5–7]. Полученные материалы обладают улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной (на 5–6 порядков) удель-

ной электропроводностью по сравнению с немодифицированными полиуретанами [5–7].

Авторами работы [5] сделано предположение, что повышенная проводимость МСПУ может быть обусловлена гетеровалентными парами переходных металлов, образующимися в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе синтеза полимера.

Наиболее информативными методами, позволяющими установить механизм редокс-процессов, протекающих при синтезе модифицирующей полиуретан добавки и полимера на ее основе, являются электрохимические методы.

В данной работе обобщены результаты наших исследований механизма образования модифицирующих полиуретаны добавок в системах  $\text{CuCl}_2$ -2,4-толуиленидиизоцианат (2,4-ТДИ),  $\text{FeCl}_3$ -N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА)-2,4-ТДИ,  $\text{CoCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ - $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}_2$  электрохимическими методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое исследование вышеприведенных систем проводили методом вольтамперометрии на стационарном платиновом электроде в среде ацетонитрила с добавлением в качестве фонового электролита 0.1 М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  относительно  $\text{Ag}/0.1$  М  $\text{AgNO}_3$  в  $\text{MeCN}$ . Методика эксперимента описана в работах [8, 9].

### Система $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ

В результате проведенных нами ранее электрохимических исследований системы  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ в ацетонитриле [8] установлено, что для протекания в ней редокс-реак-

ций необходимо присутствие небольшого (~4 %) количества воды в растворителе. Начало процесса обусловлено катализируемым  $\text{CuCl}_2$  взаимодействием изоцианатной группы 2,4-ТДИ с водой, приводящим к образованию ароматического амина. С водой реагирует только одна NCO-группа, находящаяся в *para*-положении [10]. Вторая остается свободной и сохраняет свою способность к последующей реакции полимеризации.

Образующийся при гидролизе 2,4-ТДИ ароматический амин реагирует с  $\text{CuCl}_2$ . Последний частично восстанавливается до  $\text{CuCl}$ , а ароматический амин окисляется до 4,4'-диметил-3,3'-диизоцианатоазобензола, как установлено методами вольтамперометрии [8], ЭПР-, ИК- и УФ-спектроскопии [11]. Диизоцианатоазобензол имеет азогруппу, образующую координационную связь с ионами  $\text{Cu(I)}$ , и две изоцианатные группы, способные в дальнейшем вступить в реакцию полимеризации.

Процессы, протекающие в системе  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$ , можно описать схемой 1.

Редокс-реакция в этой системе становится возможной благодаря совпадению потенциалов восстановления  $\text{CuCl}_2$  и окисления ароматического амина ( $E_{1/2} = +0.50$  В). 2,4-ТДИ не претерпевает окислительно-восстановительных превращений в широкой области изменения потенциала от +2.00 до -2.00 В.

Восстановление  $\text{CuCl}_2$  до  $\text{CuCl}$  протекает не полностью вследствие появления в результате процесса восстановления:  $\text{CuCl}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{CuCl} + \text{Cl}^-$  - хлорид-ионов, которые, взаимодействуя с молекулами  $\text{CuCl}_2$ , образуют устойчивые комплексы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , стабилизирующие ионы металла (~10 %) в исходной степени окисления [12] по схеме  $\text{CuCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-}$ .

Наличие плоскокватратных комплексов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  подтверждено методами дальней

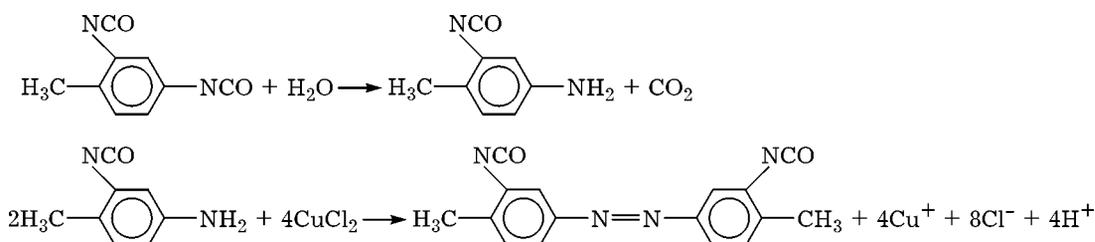


Схема 1.

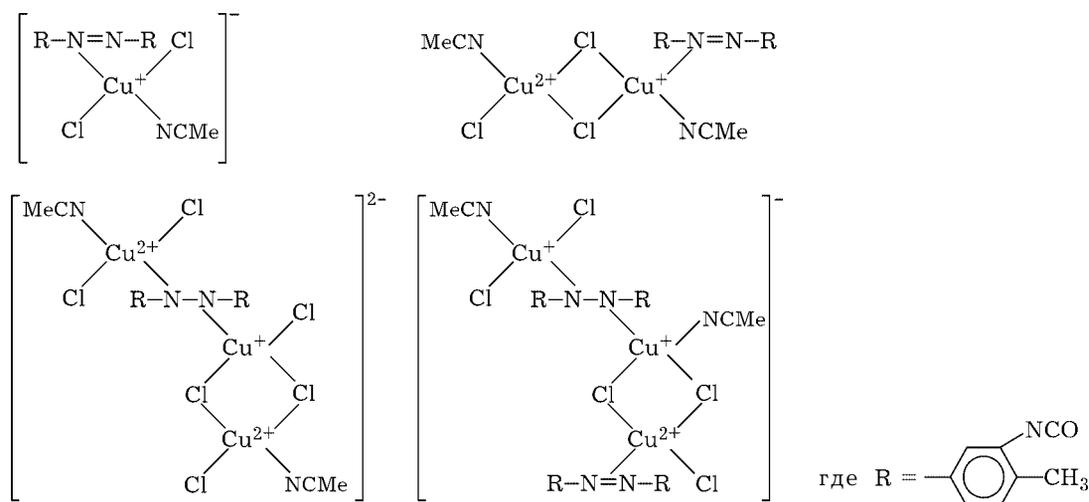


Схема 2.

УФ- и видимой спектроскопии [11, 13]. Устойчивость комплексов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , образующихся в системе  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$ , настолько велика, что дополнительное введение хлорид-ионов в эту систему останавливает редокс-реакцию на любой глубине превращения.

Способность хлорид-ионов стабилизировать ионы  $\text{Cu(II)}$  приводит к тому, что в системе  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$  медь находится в разных степенях окисления ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ ), вследствие чего в модифицирующей добавке присутствуют гетеровалентные пары  $\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$ .

Таким образом, в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системе  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$ , образуются моно-, ди- и трехядерные гетеровалентные комплексы меди с 4,4'-диметил-3,3'-диизоцианатоазобензолом. Некоторые из возможных структур приведены на схеме 2.

Присутствие таких полиядерных форм в изученной системе установлено методами гель-проникающей хроматографии, масс-спектрометрии и электронной спектроскопии [11] и согласуется с данными работ [12, 14], показывающими, что хлориды меди в неводных средах существуют в виде полиядерных форм. Хлорид-ионы выступают в качестве мостиков между катионами меди.

Использование вместо ионов  $\text{Cl}^-$  других анионов, таких как  $[\text{NO}_3]^-$  и  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , приводит к полному восстановлению ароматическим амином  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$ , поэтому гетеровалентные пары в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$  не образуются.

### Система $\text{FeCl}_3$ -ДЭГА-2,4-ТДИ

Ввиду более отрицательного значения потенциала восстановления  $\text{FeCl}_3$  ( $E_{1/2} = -0.30$  В) по сравнению с потенциалом окисления ароматического амина ( $E_{1/2} = +0.50$  В) для протекания редокс-процессов в систему  $\text{FeCl}_3$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$  помимо воды необходимо добавлять более сильный, чем ароматический амин, восстановитель. В качестве такого восстановителя мы использовали ДЭГА, который, как показано в [15], легко окисляется до нитрона при  $E_{1/2} = -0.30$  В и применяется как растворитель для хлоридов переходных металлов при получении модифицирующей полиуретаны добавки [16].

ДЭГА частично восстанавливает  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$ , окисляясь при этом до нитрона (схема 3).

Частичное восстановление  $\text{Fe(III)}$  до  $\text{Fe(II)}$  обусловлено появлением в результате редокс-реакции хлорид-ионов, которые, образуя с

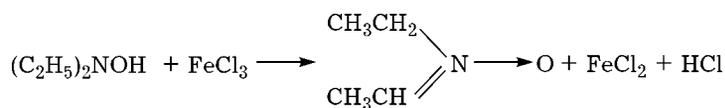


Схема 3.

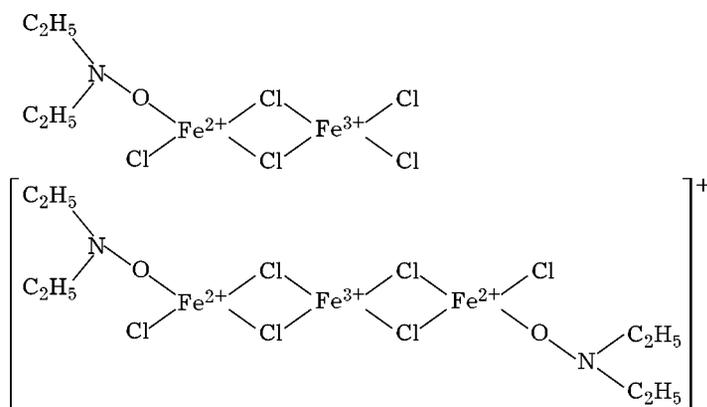


Схема 4.

$\text{FeCl}_3$  устойчивые комплексы  $[\text{FeCl}_4]^-$  и  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  [17], стабилизируют ионы металла (~10%) в исходной степени окисления. Поэтому в системе  $\text{FeCl}_3$ -ДЭГА-2,4-ТДИ (аналогично системе  $\text{CuCl}_2$ -2,4-ТДИ- $\text{H}_2\text{O}$ ) всегда присутствуют гетеровалентные пары  $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ . Ионы железа в степенях окисления 2+, 3+ связаны между собой хлоридными мостиками. Этот факт еще раз подтверждает важную роль хлорид-ионов в формировании гетеровалентных комплексов.

В результате перечисленных выше реакций образуются полиядерные гетеровалентные комплексы железа (II), (III) с нитроном. На схеме 4 приведены некоторые из предполагаемых структур этих комплексов.

Полученные нами данные согласуются с результатами работы [18].

#### Системы $\text{CoCl}_2-\text{FeCl}_3-2,4\text{-ТДИ}-\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{NiCl}_2-\text{FeCl}_3-2,4\text{-ТДИ}-\text{H}_2\text{O}_2$

Модифицирующая добавка может быть получена на основе хлоридов других металлов, например  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ . Однако в отличие от  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  (которые легко восстанавливаются, образуют сопряженные с ароматическим амином и ДЭГА редокс-пары, приводящие к гетеровалентным комплексам) хлориды кобальта и никеля не восстанавливаются ароматическим амином и ДЭГА, поскольку имеют меньшие значения потенциалов восстановления (-1.80 и -1.78 В соответственно). Поэтому при синтезе модифицирующих добавок, содержащих Co или Ni, использованы катионы разных металлов с разными степенями окисле-

ния:  $\text{CoCl}_2-\text{FeCl}_3$  и  $\text{NiCl}_2-\text{FeCl}_3$ . Но и в этих случаях необходимо наличие органического комплексообразователя, закрепляющего эти гетеровалентные пары. В качестве такого соединения использовали комплекс, полученный взаимодействием 2,4-ТДИ с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Исследование электрохимического поведения систем  $\text{CoCl}_2-\text{FeCl}_3-2,4\text{-ТДИ}-\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NiCl}_2-\text{FeCl}_3-2,4\text{-ТДИ}-\text{H}_2\text{O}_2$  показало, что степень окисления металлов образующихся в этих системах комплексов сохраняется, изменяется только их органическая часть. 2,4-ТДИ окисляется пероксидом водорода до 4,4'-диметил-3,3'-диизоцианатоазобензола, который в дальнейшем образует полиядерные гетеровалентные комплексы с хлоридами металлов разной валентности, структуры которых подобны вышеприведенным структурам комплексов, образующихся в системах  $\text{CuCl}_2-2,4\text{-ТДИ}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3$ -ДЭГА-2,4-ТДИ.

Таким образом, в работе рассмотрены два варианта синтеза модифицирующей полиуретаны добавки: в первом случае гетеровалентные пары образуются в результате протекания редокс-реакций в процессе ее синтеза, во втором – гетеровалентные пары разных металлов уже присутствуют в исходной смеси при ее получении, а их стабилизация осуществляется путем присоединения к продуктам окисления 2,4-ТДИ.

Во всех случаях гетеровалентные ионы металлов связаны хлоридными мостиками и образуют полиядерные комплексы с продуктами окисления ароматического амина, ДЭГА и 2,4-ТДИ. Помимо хлоридных мостиков, в этих комплексах присутствуют лабильные

терминальные атомы хлора, которые легко замещаются на другие электронодонорные группы в процессе полимеризации.

Введение полученных добавок на стадии образования полимера приводит к модифицированию металлокомплексами полиуретанов, обладающих повышенной (на 5–6 порядков) удельной электропроводностью, которая связана с гетеровалентными парами Cu(II)–Cu(I), Fe(III)–Fe(II), Fe(III)–Co(II) и Fe(III)–Ni(II) [5–7].

Полученные нами результаты подтверждаются данными исследования полиуретанов, модифицированных продуктами взаимодействия хлоридов меди (II) и железа (III) с ДЭГА и 2,4-ТДИ. Установлено [7], что в структуры этих полимеров входят полиядерные комплексы меди и железа с разной степенью окисления.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая модификация путем введения металлосодержащих добавок на различных стадиях синтеза может быть применена и к другим полимерам.

При получении модифицирующей добавки необходимо, чтобы органический сореагент был, как минимум, бифункциональным: одна функциональная группа должна быть способной вступать в реакцию с комплексами переходных металлов, а другая – к дальнейшим полимеризационным превращениям. При этом он должен проявлять свойства сильного ионизирующего растворителя, например вступать в окислительно-восстановительную реакцию с ионами переходного металла (как ароматический амин или ДЭГА), а продукты окисления применяемого реагента должны обладать способностью к последующему комплексообразованию.

В качестве модифицирующей полимер добавки могут быть использованы готовые комплексы переходных металлов, например кластерные соединения переходных металлов с органическими лигандами, способными вступать в реакцию полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 00–291).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. П. Губин, И. Д. Кособудский, *Успехи химии*, 52, 8 (1983) 1350.
- 2 А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов, *Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе*, Химия, Москва, 1988.
- 3 *Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров*, Под ред. В. В. Коршака, Наука, Москва, 1988.
- 4 А. Д. Помогайло, *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*, Наука, Москва, 1988.
- 5 П. А. Кирпичников, И. М. Давлетбаева, В. П. Дорожкин, В. В. Парфенов, *Докл. АН СССР*, 277, 6 (1984) 1430.
- 6 И. М. Давлетбаева, В. В. Парфенов, В. П. Дорожкин, П. А. Кирпичников, *Высокомолекуляр. соед. (А)*, 31, 6 (1989) 1215.
- 7 И. М. Давлетбаева, П. А. Кирпичников, Р. А. Атова и др., *Журн. прикл. химии*, 67, 2 (1994) 258.
- 8 Г. В. Бурмакина, И. М. Давлетбаева, О. В. Баулина, А. И. Рубайло, *Журн. неорганической химии*, 41, 3 (1996) 500.
- 9 Г. В. Бурмакина, А. И. Рубайло, Н. И. Павленко и др., Там же, 46, 11 (2001) 1884.
- 10 В. Д. Безуглый, Ю. И. Бейлис, *Журн. общ. химии*, 36, 5 (1966) 787.
- 11 И. М. Давлетбаева, Г. В. Бурмакина, А. И. Кузаев и др., Там же, 62, 81 (1992) 1726.
- 12 Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Современная неорганическая химия*, т. 3, Мир, Москва, 1969.
- 13 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*, т. 2, Мир, Москва, 1987.
- 14 И. Хайдук, *Успехи химии*, 30, 9 (1961) 1124.
- 15 Дж. С. Робертс, *Общая органическая химия*, Мир, Москва, 1982.
- 16 И. М. Давлетбаева, А. И. Исмаилова, К. А. Тютюко и др., *Журн. общ. химии*, 68, 6 (1998) 1021.
- 17 Э. Н. Ремсен, *Начала современной химии*, Химия, Ленинград, 1989.
- 18 И. М. Давлетбаева, А. С. Храмов, Е. Н. Фролова и др., *Журн. прикл. химии*, 67, 2 (1994) 254.