

УДК 541.64

**СИНТЕЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОФОРОНДИИЗОЦИАНАТА<sup>1</sup>**

Карпов С.В., Перепелицина Е.О., Малков Г.В.

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика*

*Семенова, 1*

*svkarpov@icp.ac.ru*

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложены оптимальные условия получения азидо-ацетиленовых мономеров заданного состава, обеспечивающих возможность *one pot* синтеза сверхразветвленных триазолсодержащих полимеров с контролируемыми параметрами разветвленности и молекулярно-массовыми характеристиками.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из наиболее многообещающих областей полимерной науки является синтез новых функциональных полимерных материалов, в частности получение нерегулярно разветвленных полимеров – макромолекулярных нанообъектов [1 – 3]. В ряде работ синтез свехразветвленных полимеров осуществлялся посредством трехмерной ступенчатой полимеризации мономеров типа  $AB_2$ . Особенностью подобных систем является то, что даже при 100 % конверсии групп А гел-точка не достигается.

Однако получение мономеров типа  $AB_2$  зачастую подразумевает много-стадийный синтез, включающий в себя сложный этап очистки

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-29-01076-офи\_м и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1.

конечного продукта. В связи с этим, возникает необходимость разработки методов синтеза мономеров типа  $AB_2$  на основе доступных исходных соединений и с использованием количественных реакций.

Ранее нами была разработана *in situ* методология синтеза азотосодержащих сверхразветвленных поли(уретан-триазолов), реализуемая с использованием двух количественных реакций – уретанообразования и термически инициируемого или катализируемого медью (I) азидо-алкинового циклоприсоединения (рисунок 1).

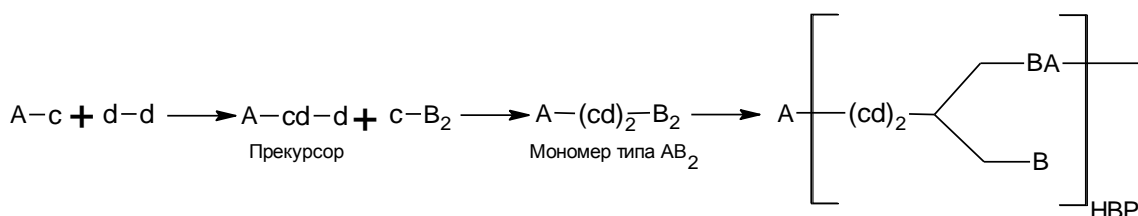


Рис. 1. Схема синтеза сверхразветвленных поли(уретан-триазолов). А – этинильная группа, В – азидная группа, с – гидроксильная группа, d – изоцианатная группа, cd – уретановая группа, BA – 1,2,3-триазол.

В работе [4] в качестве диизоцианата был использован симметричный 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). В процессе синтеза диазидо-изоцианатного прекурсора наряду с целевым продуктом также образуются дизамещенные производные ГМДИ (мономеры типа  $B_4$ ), кроме того, в системе присутствует непрореагировавший диизоцианат. Наличие мономера типа  $B_4$  на стадии синтеза сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) будет приводить к снижению их молекулярной массы. Очевидно, что для снижения концентрации мономера типа  $B_4$  в системе необходимо использовать избытки ГМДИ.

В тоже время, присутствие непрореагировавшего ГМДИ на стадии синтеза мономера типа  $AB_2$  будет приводить к образованию диацетиленовых производных (мономеры типа  $A_2$ ), наличие которых будет существенным образом сказываться на топологическом механизме

формирования сверхразветвленных поли(уретан-триазолов), приводя в конечном счете к образованию трехмерной пространственной сетки.

Таким образом, для реализации *one pot* синтеза сверхразветвленных азидосодержащих поли(уретан-триазолов) необходимо использовать диизоцианаты с различающейся реакционной способностью NCO-групп, например, коммерчески доступный изофорондиизоцианат (ИФДИ). Так в работах [5, 6] было установлено, что в реакции ИФДИ с ДАПОЛ в  $CCl_4$ , катализируемой дибутилдилауринатом олова (ДБДЛО), отношение наблюдаемых констант скорости циклоалифатической и алифатической NCO-групп исследуемого диизоцианата может достигать 40. Можно предположить, что такие условия синтеза диазидоуретанизоцианатного прекурсора обеспечат возможность получения сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) без выделения и дополнительной очистки.

Целью настоящей работы является синтез сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) на основе ИФДИ.

## *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

### *Реагенты и растворители*

ИФДИ очищали перегонкой в вакууме ( $\sim 3$ Па) при  $60^\circ C$ . Содержание изоцианатных групп, измеренное химическим методом [7], составляло 99,0 % от теоретического. Пропаргиловый спирт (ПрС) и растворители очищали по стандартным методикам [8, 9]. 1,3-диазидопропанол синтезировали по методике [10], степень его чистоты по данным ИКС, ЯМР  $^1H$  и элементного анализа составила не менее 98,0 %. Катализатор – дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) чистотой 95,0 % использовали без дополнительной очистки.

$^1H$ -ЯМР анализ проводили на спектрометре Bruker AVANCE III BIOSPIN с рабочей частотой 500 МГц в растворителе  $d_6$ -ДМСО относительно тетраметилсилана.

### ***Экспериментальное оборудование***

Для обращенно-фазовой хроматографии использовали хроматограф WATERS колонка Symmetry 300 C18, 5μм, 4,6x250 мм, элюент метанол-Н<sub>2</sub>O 75:25, скорость пропускания 0,7 мл/мин, УФ-детектор с диодной матрицей PDA 996 (210 нм – 400 нм), рефрактометрический детектор WATERS 2414. Регистрация и обработка ОФ-хроматограмм проводилась с использованием программного комплекса "EMPOWER".

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом эксклюзионной жидкостной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа Waters GPCV 2000 (колонка PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300x7,5 мм), снабженного рефрактометрическим, вискозиметрическими детекторами и детектором светорассеяния WYATT DAWN HELEOS II (λ=658 нм). В качестве элюента использовали N-метилпирролидон, с добавленным в него 0,5 % LiCl. Температура измерений составляла 70 °С, скорость элюирования 1 мл/мин. Для обработки полученных данных использовались программные комплексы "EMPOWER" и Astra, версия 5.3.2.20.

Термический анализ проводили, используя дифференциальный сканирующий калориметр METTLER TOLEDO DSC822e в температурном интервале -20÷200 °С, в токе азота, со скоростью сканирования 5,0 °С/мин. Из температурных зависимостей  $W=f(T)$  определили температуру стеклования полимеров ( $T_g$ ).

### ***Методика исследования продуктов при синтезе прекурсора***

Метод обращенно-фазовой хроматографии использовался для количественного определения состава смеси продуктов реакции ИФДИ с ДАПОЛ в СС<sub>4</sub> при различном соотношении [NCO]/[ОН]. Реакционная смесь по завершению синтеза обрабатывалась метанолом для блокирования NCO-групп. В режиме обращенно-фазовой хроматографии в элюенте метанол-вода можно добиться эффективного разделения смеси

продуктов, образовавшихся при синтезе прекурсора. Показано, что время элюирования ИФДИ, заблокированного метанолом – 2 мин, дизамещенных производных ИФДИ – 2,7 мин, обработанный метанолом прекурсор элюируется через 3,6 мин.

***Методика синтеза сверхразветвленных поли(уретан-триазолов)***

Синтез сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) осуществляли без выделения в среде  $\text{CCl}_4$ . В колбу объемом 50 мл, продуемую аргоном, заливали 25 мл  $\text{CCl}_4$ , в токе аргона растворяли ИФДИ и ДАПОЛ.  $T_c$  – 20 °С, концентрация катализатора –  $5,0 \times 10^{-3}$  моль/л, скорость вращения мешалки – 300 мин<sup>-1</sup>. Соотношение NCO- и OH-групп варьировали в диапазоне 1,50-1,93, [OH] = 0,5 моль/л. После завершения синтеза в раствор прекурсора вводили ПрС в количестве, необходимом для полного завершения реакции по NCO-группам. Контроль над протеканием реакций уретанообразования осуществляли методом ИКС. Смесь азидо-ацетиленовых мономеров освобождали от растворителя и проводили полимеризацию при  $T=100$  °С. Контроль над протеканием реакции азидо-алкинового циклоприсоединения осуществляли методом <sup>1</sup>H-ЯМР. В результате были получены сверхразветвленные уретан-триазольные полимеры слегка желтого цвета, растворимые в сильнополярных апротонных растворителях, таких, как диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, нитрометан и пропиленкарбонат.

***Методика определения степени разветвления сверхразветвленных поли(уретан-триазолов)***

Степень разветвления (DB) поли(уретан-триазолов) определяли методом <sup>1</sup>H-ЯМР. В области химических сдвигов 5,47–5,03 м.д. расположены сигналы от протонов групп СН, находящихся у линейных (L) и разветвленных (D) звеньев полимерной цепи [4]. В области химических сдвигов 5,07–5,4 сигнал протона СН-группы, соответствующий линейному

участку макромолекул исследуемых полимеров, перекрывается сигналом протонов СН<sub>2</sub>-групп при 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолах. Следовательно, количество протонов СН-групп, соответствующих линейному участку цепи, можно определить как разницу между суммарной площадью сигнала в области 5,07–5,24 м.д. и удвоенным интегралом сигнала протонов СН-групп 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазолов, находящихся в области 7,75–7,66 м.д.

Таким образом, формула для расчета DB сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) будет иметь вид:

$$DB = \frac{2D}{2D + L} = \frac{2 \int_{5.32}^{5.47} I}{2 \int_{5.47}^{5.32} I + \left( \int_{5.24}^{5.07} I - 2 \cdot \int_{7.75}^{7.66} I \right)}$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] было установлено, что структурные и молекулярно-массовые характеристики сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) определяются составом продуктов на стадии синтеза диазидоуретанизоцианатного прекурсора, поскольку именно на этом этапе формируются потенциальные мономеры типа АВ<sub>2</sub> и А<sub>2</sub>, а также мономер типа В<sub>4</sub>. Можно предположить, что образование трехмерной пространственной сетки при полиприсоединении тройной смеси азидо-ацетиленовых мономеров будет определяться соотношением концентраций мономеров А<sub>2</sub> и В<sub>4</sub>. Согласно работе [11], критическое соотношение [А<sub>2</sub>]/[В<sub>4</sub>] при котором реакция закончится до начала образования трехмерной пространственной сетки составляет 0,67.

Таким образом, прежде чем перейти к непосредственному синтезу сверхразветвленных уретан-триазольных полимеров необходимо проанализировать зависимость состава смеси мономеров АВ<sub>2</sub>+А<sub>2</sub>+В<sub>4</sub> от соотношения [NCO]/[ОН] в реакции ИФДИ с ДАПОЛ.

Для выявления теоретической зависимости состава продуктов на стадии синтеза прекурсора была использована следующая параллельно-последовательная схема реакции ИФДИ с ДАПОЛ:



где  $A^{\text{ал}}B_2$  и  $A^{\text{ц.ал}}B_2$  – потенциальные мономеры типа  $AB_2$ , содержащие в своем составе алифатическую и циклоалифатическую NCO-группы. Можно предположить, что различия в структуре обсуждаемых мономеров не окажут существенного влияния на кинетику их полиприсоединения. В связи с этим, в дальнейшем под мономером типа  $AB_2$  будем понимать суммарную концентрацию мономеров  $A^{\text{ал}}B_2$  и  $A^{\text{ц.ал}}B_2$ ;  $k_{\text{ц. ал}}$  и  $k_{\text{ал}}$  – константы скорости реакции циклоалифатической и алифатической NCO-групп ИФДИ с OH-группами ДАПОЛ.

По результатам исследования методом обращено-фазовой хроматографии состава продуктов реакции ИФДИ с ДАПОЛ, полученных при различных соотношениях реакционноспособных групп, было установлено, что результаты расчета находятся в полном соответствии с экспериментальными данными (рис. 2).

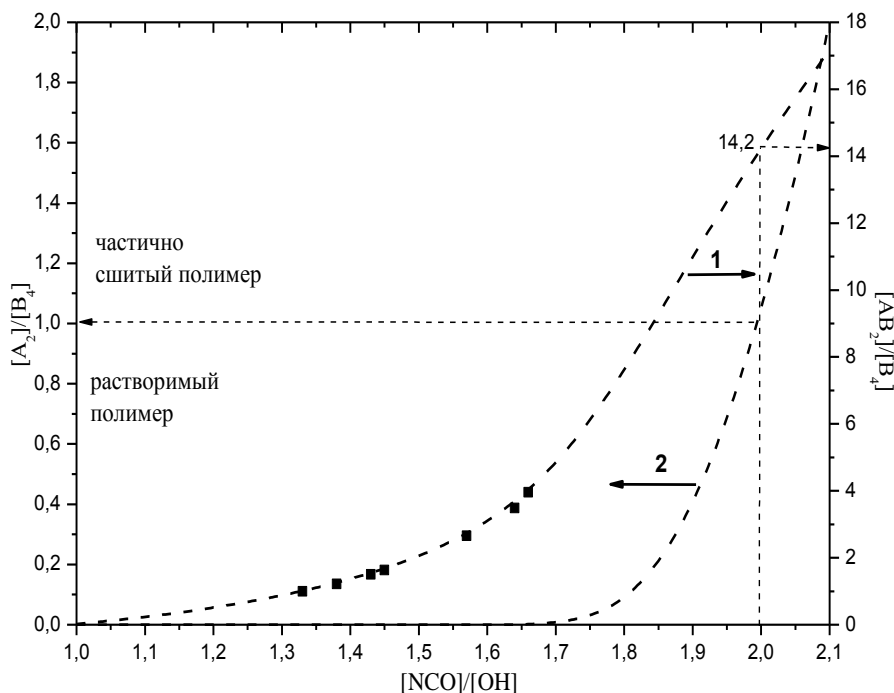


Рис. 2. Зависимость  $[AB_2]/[B_4]$  и  $[A_2]/[B_4]$  от  $[NCO]/[OH]$  на стадии синтеза прекурсора. Пунктирные линии – теоретическая зависимость, точки – экспериментальные.

Синтез сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) осуществляли в массе без катализатора при  $T=100\text{ }^\circ\text{C}$  (таблица 1).

$^1\text{H}$ -ЯМР анализ полученных полимеров свидетельствует о том, что реакция 1,3-ДЦП прошла практически количественно во всех случаях, содержание 1,4- и 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных циклов для исследуемых полимеров 55 и 45 % соответственно.

Таблица 1. Структурные и молекулярно-массовые характеристики сверхразветвленных поли(уретан-со-триазолов).

№	$[NCO]/[OH]$	$\nu(AB_2):\nu(B_4):\nu(A_2)$ , моль	$DB_{\text{эксп}}$	$M_w^{LS}$	$T_g, ^\circ\text{C}$
1	1,50	1:0,50:0	0,21	10100	40
2	1,57	1:0,35:0	0,28	10800	53
3	1,72	1:0,20:0	0,33	15900	69
4	1,81	1:0,13:0,008	0,39	28600	73
5	1,88	1:0,097:0,025	0,44	174700	86
6	1,93	1:0,083:0,042	сшитый полимер		90

Как и следовало ожидать,  $DB$  полученных полимеров увеличивается с ростом содержания мономеров типа  $AB_2$  и  $A_2$ , а также со снижением доли мономера типа  $B_4$  в смеси и достигает значения 0,44 (таблица 1), близкого



к максимально достижимому  $DB=0,5$  для сверхразветвленных полимеров, синтезируемых статистической полимеризацией мономеров типа  $AB_2$ .

Из данных таблицы 1 видно, что с ростом соотношения  $[NCO]/[OH]$  на первой стадии *one pot* синтеза сверхразветвленных поли(уретан-триазолов) увеличивается выход мономера типа  $AB_2$ , что способствует повышению ММ получаемых полимеров. В тоже время, с увеличением обсуждаемого соотношения растет мольная доля мономера типа  $A_2$  в смеси, который, как было отмечено выше, является сшивающим агентом. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что критическое соотношение  $[NCO]/[OH]$  на первой стадии синтеза поли(уретан-триазолов), при котором могут быть получены растворимые сверхразветвленные полимеры с максимально возможным значением  $DB$  и  $M_w$ , лежит в диапазоне 1,88-1,93. Отклонение критического соотношения  $[NCO]/[OH]$  от расчетного вероятней всего связано с наличием в системе мономера типа  $AB_2$ , нарушающего топологический механизм формирования трехмерной пространственной сетки при полиприсоединении мономеров  $A_2+B_4$ .

Таким образом, в результате проведенных исследований показана принципиальная возможность *one pot* синтеза сверхразветвленных уретан-триазольных полимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми и структурными характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lu Y., Nemoto T., Tosaka M., Yamago S. // Nature Commun. 2017. №8. P.1863.
2. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарина Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.М., Обрезкова М.А., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. // Высокомолек. соед. С. 2011. Т.53. №7. С.1217.
3. Wang D., Jin Y., Zhu X., Yan D. // Prog. Polym Sci. 2017. V.64. P.114.

4. Карнов С.В., Перепелицина Е.О., Малков Г.В. // Высокомогл. соед. Б. 2014. Т.56. №3. С.298.
5. Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. // Кинетика и катализ. 2016. Т.57. №3. С.319.
6. Карнов С.В., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Джалмуханова А.С., Малков Г.В., Бадамшина Э.Р. // Кинетика и катализ. Т.57. №4. С.429.
7. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V.71. №849. P.557
8. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic solvents: physical properties and methods of purification. New York: Interscience publishers, 1955.
9. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. 4rd edition. Woburn: Butterworth Heiemann, 1996.
10. Werf C.A.V., Heisler R.V. McEwen W.E. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V.76. N5. P.1231.
11. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Успехи химии. 2010. Т.79. №10. С.1001.