

# Sinteza in karakterizacija sulfonatnih poliuretanskih ionomerov

## Synthesis and Characterization of Sulphonated Polyurethane Ionomers

A. Mirčeva<sup>1</sup>, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

*Sintetizirali smo poliuretanske anionomere na osnovi izoforon- ali heksametilendiizocianata, polioksitetrametilen glikola in 1,4-butandiola. Ionizacijo polimerov smo izvajali z reakcijo bimolekularne nukleofilne zamenjave uretanskega vodika z natrijevim hidridom, ki ji je sledila reakcija odpiranja obroča 1,3-propan sultona. Namesto NaH smo za metaliranje uretanskih skupin uporabili tudi butillitij. Potek reakcij in ionske interakcije smo zasledovali s FTIR spektroskopijo. Določili smo pogoje, pri katerih so nastali produkti, ki smo jih lahko dispergirali ali raztopili v vodi. Ionomere smo opredelili s FTIR in SEC metodami.*

*Ključne besede: sulfonatni poliuretanski ionomeri, karakterizacija*

*Polyurethane anionomers on the basis of isophorone- or hexamethylenediisocyanate, polyoxytetramethylene glycol and 1,4-butanediol were synthesized. Ionization was performed via a bimolecular nucleophilic displacement reaction with sodium hydride, followed by a ring opening reaction of 1,3-propane sultone. The metallation of polyurethane groups was in some cases performed with butyllithium instead with NaH. The courses of reaction and the degree of ionization were followed by FTIR spectroscopy. The conditions to obtain water miscible products were also determined. Ionomers were characterized by FTIR and SEC methods.*

*Key words: sulphonated polyurethane ionomers, characterization*

### 1 Uvod

V predhodnih študijah poliuretanskih ionomerov smo predstavili materiale, ki so vsebovali, kot verižno podaljševalo in istočasno kot ionizacijsko komponento, dimetilol propionsko kislino ali N-metil dietanolamin<sup>1-3</sup>.

Namen tega dela je bil sintetizirati poliuretanske anionomere z metodo bimolekularne zamenjave uretanskega vodika<sup>4-6</sup>. Za naše raziskave je ta metoda zanimiva zato, ker ni odvisna od izbire verižnega podaljševala in se lahko uporabi pri sintezi najrazličnih poliuretanskih kopolimerov. Omenjena metoda obeta tudi večjo možno maksimalno ionizacijo. Teoretično se namreč lahko ionizirajo vse uretanske skupine, kar pomeni, da bi na ta način postale reaktivne vse uretanske skupine in bi lahko na njih vezali različne stranske verige, npr. mezogene.

### 2 Eksperimentalno delo

#### 2.1 Materiali

Uporabili smo heksametilendiizocianat (HDI, Fluka), izoforondiizocianat (IPDI, Fluka), polioksitetrametilen glikol

(PTMO 1000, BASF), 1,4-butandiol (BD, Aldrich), 1,3-propan sulton ( $\gamma$ -sulton, Aldrich), NaH (Aldrich), butillitij (1,6M raztopina v heksanu, BuLi, Aldrich), ter topila dimetilformamid (DMF, Merck) in tetrahidrofuran (THF, Merck). PTMO smo sušili z vakuiranjem tri ure pri 70°C; BD, THF in DMF smo hranili na 4Å molekularnih sitih.

#### 2.2 Metode

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X. Molske mase smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC), relativno na polistirenske standarde. Merili smo z inštrumentom Perkin Elmer LC-250 z LC-30 RID detektorjem. Uporabili smo mešane kolone in mobilno THF fazo s pretokom 1ml/min.

#### 2.3 Sinteze

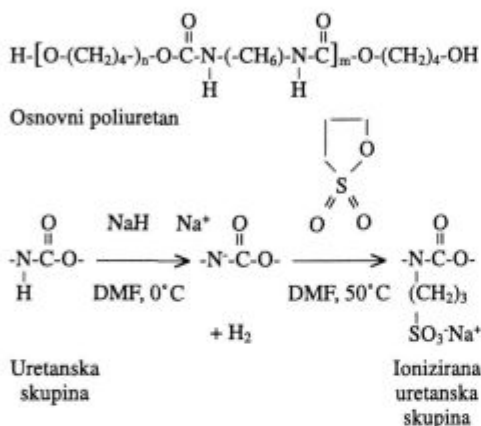
Poliuretanske (PU) anionomere smo sintetizirali iz diizocianata HDI ali IPDI in polietrskega glikola PTMO 1000. V nekaterih primerih smo jih podaljšali z BD. Molsko razmerje med diizocianatom in glikoli je bilo 1:1 oz. 2:1:1. Raztopinam PU v DMF (5%) smo pri -5 do 0°C dodali različne količine NaH (disperzija v DMF) in hitro premeševali reakcijsko zmes najmanj 15 min. Nato smo dodali  $\gamma$ -sulton in pri 50°C mešali še 1 do 3 ure. Poleg NaH smo za metaliranje uretanskega vodika uporabili tudi BuLi v 5% raztopini THF (DMF ni

<sup>1</sup> Dr. Aneta MIRČEVA  
Kemijski inštitut  
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

primereno topilo, ker reagira z BuLi). Reakciji metaliranja in ionizacije sta prikazani na **shemi 1**. Sestava in nekatere lastnosti PU ter PU ionomerov so podane v **tabeli 1**.

### 3 Rezultati in diskusija

Številni poskusi sinteze v različnih razmerah (različne količine NaH, različne temperature ter reakcijski časi) so pokazali, da je stopnja metaliranja PU verige, ki jo lahko dosežemo, dokaj nizka. Odstotek uretanskega vodika, ki smo ga zamenjali z Na ali Li, je bil 10 - 20% (vrednost, ki smo jo ocenili na osnovi FTIR meritev). Eden od razlogov, da ni prišlo do večje pretvorbe, je vsekakor izjemna občutljivost reakcije metaliranja polimerne verige na prisotnost vlage.



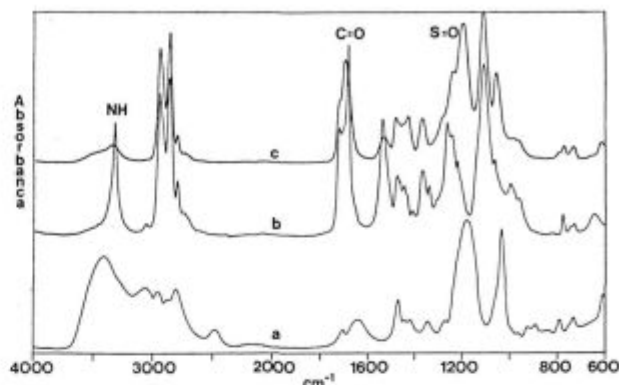
Shema 1: Sinteza poliuretanskega anionomera

Tabela 1: Sestava in nekatere lastnosti PU in PU ionomerov

| Vzorec  | Sestava (molsko razmerje)                 | Mešljivost z vodo | Lastnosti filmov |
|---------|---|-------------------|------------------|
| PUHA    | HDI:PTMO<br>1 : 1                         | /                 | mehak            |
| PUIHA1  | HDI:PTMO:NaH:γ-S*<br>1 : 1 : 1 : 1        | disperzija        | mehak, elast.    |
| PUIHA2  | 1 : 1 : 2 : 2                             | koloid. razt.     | elast.           |
| PUIHA3  | 1 : 1 : 3 : 3                             | raztopina         | higroskopen      |
| PUHB    | HDI:PTMO:BD<br>2 : 1 : 1                  | /                 | trd, elast.      |
| PUIHB   | HDI:PTMO:BD:NaH:γ-S<br>2 : 1 : 1 : 2 : 2  | koloid. razt.     | trd, elast.      |
| PUIIPDI | IPDI:PTMO:BD:NaH:γ-S<br>2 : 1 : 1 : 3 : 3 | koloid. razt.     | higroskopen      |
| PUIPDI  | IPDI:PTMO:BD:NaH:γ-S<br>2 : 1 : 1 : 4 : 4 | raztopina         | higroskopen      |

\*γ-sulton

V primeru metaliranja z NaH ovira reakcijo tudi slaba topnost hidrida v PU raztopini. Metaliranje z BuLi je omejeno zaradi slabe topnosti PU v THF pri temperaturah, nižjih kot 0°C, pri višjih temperaturah pa metalirana PU veriga razpade. Kljub omejeni ionizaciji smo dobili ionomere, ki so topni v vodi, in iz njih filme z dobrimi lastnostmi.

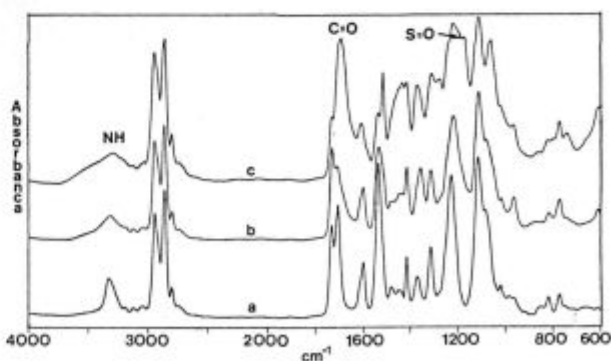


Slika 1: FTIR spektri: a) Na sol γ-sultona, b) PUHB, c) PUIHB  
Figure 1: FTIR spectra of: a) Na salt of γ-sultone, b) PUHB, c) PUIHB

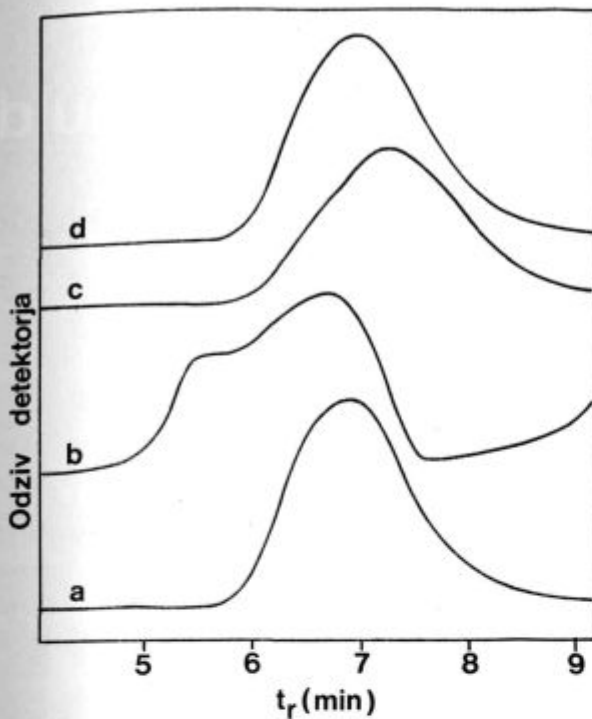
#### 3.1 Fourierjeva transformna infrardeča spektroskopija (FTIR)

Primerjava spektrov na **sliki 1** nam kaže, da je pri reakciji poliuretana (spekter *b*) z NaH in γ-sultonom nastala ionizirana PU oblika (spekter *c*). Zaradi lažje assignacije spektra ionomera smo pripravili še Na sol γ-sultona (spekter *a*). Ugotavljamo, da se je po delni zamenjavi uretanskih vodikovih atomov NH trak ioniziranega PU pri 3320 cm<sup>-1</sup> razširil, njegova ploščina se je zmanjšala. Znižala sta se tudi trakova kombiniranih NH + CN vibracij pri 1541 in 1267 cm<sup>-1</sup>. Zanimivo je, da v reakcijskem produktu ni prišlo do pričakovanega znižanja traku vodikovo vezanih C=O skupin (pri 1685 cm<sup>-1</sup>) oz. povišanja traku prostih C=O skupin (pri 1731 cm<sup>-1</sup>). To kaže na pojav novih interakcij med C=O in Na. Trak pri 1201 cm<sup>-1</sup> smo pripisali SO<sub>3</sub><sup>-</sup> skupini na verigo vezanega ioniziranega γ-sultona<sup>7</sup>.

Spektri na **sliki 2** potrjujejo ionizacijo z BuLi. Iz spektra *b* so razvidne spremembe po metaliranju verige pred dodatkom γ-sultona. V tej stopnji reakcije opazimo poleg pričakovanega znižanja NH traku še znižanje traku vodikovo vezanih C=O skupin. Ta pojav smo pripisali zmanjšanju števila H-vezi zaradi motenj pri urejanju segmentov, kot tudi steričnim oviram zaradi metaliranja<sup>5</sup>. Z dodajanjem γ-sultona ponovno poraste trak vodikovo vezanih C=O skupin (spekter *c*). Slednje je indikacija dobrega urejanja segmentov zaradi interakcij C=O skupin z Li, ki je vezan na glavno verigo preko stranske.



Slika 2: FTIR spektri: a) neioniziran PU, b) metaliran PU, c) ioniziran PU  
Figure 2: FTIR spectra of: a) non-ionized PU, b) metallated PU, c) ionized PU



Slika 3: SEC kromatogrami: a) PUHB in b) PUIHB - v DMF c) PUIHB in d) PUHB - v 0,05 LiBr v DMF

Figure 3: SEC chromatograms of: a) PUHB and b) PUIHB - in DMF c) PUIHB and d) PUHB - in 0.05 LiBr in DMF

### 3.2 Izključitvena kromatografija (SEC)

Primerjava SEC kromatogramov PUHB in PUIHB v DMF (sliki 3a in b) nam kaže bimodalno porazdelitev PUIHB, kar je značilno za ionizirane polimere. Bimodalno porazdelitev povzročajo interakcije med ioni polimera, med ioni in topilom in/ali polnilom kolone<sup>8</sup>. Ob dodatku LiBr v DMF (0,05M raztopine) dobimo tudi v primeru ioniziranega PU (PUIHB) zaradi zasenčenja ionskih skupin simetrični signal (kromatogram c), medtem ko se kromatogram PUHB praktično ne spremeni (kromatogram d).

## 4 Sklepi

Na podlagi FTIR in SEC rezultatov sklepamo, da z bi-molekularno nukleofilno zamenjavo uretanskega vodika z NaH ali BuLi in  $\gamma$ -sultona lahko pripravimo ionizirane PU na osnovi HDI in IPDI. V izbranih razmerah maksimalna stopnja zamenjave uretanskega vodika z  $\gamma$ -sultononi ni presegla 20%. Ob mešanju ionomerov z vodo nastanejo stabilne disperzije ali raztopine. FTIR spektri filmov kažejo, da v sintetiziranih ionomerih interakcije med C=O in Na- ali Li- $\gamma$ -sultononi zamenjajo prvotne vodikove vezi. Tudi te interakcije omogočajo boljše urejanje segmentov. Filmi iz ionomerov so zato bolj trdi.

## 5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar: Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes, *J. Mol. Struct.*, 219, 1990, 371-376
- <sup>2</sup> T. Malavašič, N. Černilec, A. Mirčeva, U. Osredkar: Synthesis and adhesive properties of some polyurethane dispersions, *Int. J. Adh. Adh.*, 12, 1992, 38-42
- <sup>3</sup> A. Mirčeva, M. Žigon, T. Malavašič: Study of deblocking and crosslinking reactions of a blocked isocyanurate cationomer, *Polym. Bull.*, 31, 1993, 75-82
- <sup>4</sup> K. Adibi, M. H. George, J. A. Barrie: Anionic synthesis of poly(urethane-g-acrylonitrile), *Polymer*, 20, 1979, 483-487
- <sup>5</sup> K. K. S. Hwang, T. A. Speckhard, S. L. Cooper: Properties of polyurethane anionomers: ionization via bimolecular nucleophilic displacement of the urethane hydrogen, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B23, 1984, 153-174
- <sup>6</sup> S. A. Visser, S. L. Cooper: Comparison of the physical properties of carboxylated and sulfonated model polyurethane ionomers, *Macromolecules*, 24, 1991, 2576-2583
- <sup>7</sup> S. Ramesh, G. Radhakrishnan: Synthesis and characterization of polyurethane zwitterionomers, *Macromol. Reports*, A32, 1995, 91-99
- <sup>8</sup> T. Y. T. Chui, M. H. Georg, J. A. Barrie: Dilute-solution behaviour of polyurethane ionomers, *Polymer*, 33, 1992, 5254-5258