

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

О.А. Свиридова, С.Г. Дмитриенко, В.М. Сенявин, С.А. Бадакова

(кафедра аналитической химии, кафедра физической химии)

Приведены результаты ИК-спектроскопического исследования хемосорбционных процессов с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана. Обнаружены и интерпретированы полосы поглощения, свидетельствующие о химическом модифицировании этого полимера.

Химическое модифицирование поверхности твердых тел за счет взаимодействия веществ-модификаторов с поверхностными функциональными группами – широко используемый прием направленного изменения их свойств [1]. Такие материалы часто используют в качестве сорбентов в разных областях аналитической химии (хроматография, методы концентрирования, комбинированные методы анализа). Модифицированные сорбенты при использовании их в химическом анализе обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с немодифицированными аналогами, что обусловлено сочетанием, зачастую неаддитивным, химической индивидуальности привитых соединений и свойств поверхности твердой матрицы. В практике аналитической химии в большинстве случаев используют химически модифицированные сорбенты на основе кремнеземов [2], а также синтетических [3] и природных [4] полимеров.

Среди сорбентов, применяемых для сорбционного концентрирования разных веществ, а также в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа важное место занимают пенополиуретаны (ППУ) – пористые полимерные сорбенты с мембраноподобной ячеистой структурой [5]. Особенностью этих сорбентов являются высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химическая устойчивость и механическая прочность, относительная дешевизна и доступность. В макромолекулах ППУ помимо гидрофобных (углеводородных, ароматических) и гидрофильных (уретановых, амидных, мочевиновых, эфирных или сложноэфирных) групп содержатся концевые толуидиновые группы, обладающие высокой реакционной способностью. Наличие этих групп и предопределяет возможности хемосорбционных процессов. Как было показано ранее [6–8], концевые толуидиновые группы ППУ способны вступать в некоторые типичные для мономерных ароматических аминов реакции с образованием интенсивно окрашенных продуктов (диазотирование, азосочетание, окисление активным хлором и конденсация с формальдегидом). Хемосорбционные процессы с участием ППУ протекают быстро и в относительно мягких условиях (при комнатной температуре, в водных растворах при низкой концентрации вступающих в реакцию веществ-модификаторов). Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки–Мунка окрашенных продуктов и концентрацией вступающих в реакцию веществ-модификаторов позволило рекомендовать

ППУ в качестве полимерных хромогенных реагентов для определения свободного активного хлора [6] и нитрит-ионов [7].

Цель настоящей работы состояла в изучении хемосорбционных процессов с участием концевых толуидиновых групп ППУ методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали ППУ марки 5-30 производства ГПО «Радикал» (Украина); сорбенту придавали форму таблетки (16 мм диаметром и 5 мм толщиной) массой $0,040 \pm 0,005$ г и очищали по методике, описанной ранее [9]. Использовали водные растворы нитрита натрия («х.ч.»), тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония, гипохлорита кальция («х.ч.»), 1- и 2-нафтолов («х.ч.») и 32%-й водный раствор формалина. Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония (4-НФД) синтезировали и очищали по методике [10].

Аппаратура. ИК-спектры образцов регистрировали в области 200–4000 см^{-1} на спектрофотометре «Specord M80» (Carl Zeiss, Германия).

Методика эксперимента. Химическое модифицирование ППУ проводили по следующей методике: таблетку ППУ помещали в сосуд с притертой пробкой, содержащий 25 мл водного раствора вещества-модификатора, и прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха; сосуд встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для окончания реакции. Затем таблетку вынимали, промывали последовательно дистиллированной водой и ацетоном, высушивали фильтровальной бумагой и над хлоридом кальция.

Для регистрации ИК-спектров полученные образцы химически модифицированного ППУ тщательно измельчали и формировали с бромидом калия («ч.д.а») в таблетку.

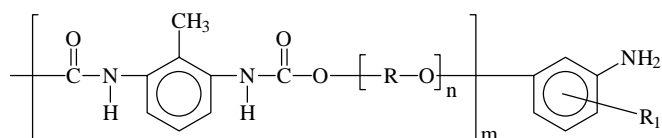
Результаты и обсуждение

Контроль за протеканием хемосорбционных процессов с участием концевых толуидиновых групп ППУ осуществляли, сравнивая ИК-спектры исходного образца ППУ и шести образцов модифицированных ППУ. При этом основная задача состояла в определении наличия тех или иных групп атомов или связей, свидетельствующих о химическом модифицировании ППУ.

Сравнительный анализ показал, что ИК-спектры модифицированных ППУ отличаются от спектров исходного

полимера и вступающих во взаимодействие компонентов. В ИК-спектрах модифицированных ППУ наблюдаются изменения, проявляющиеся в появлении новых полос, смещении и перераспределении интенсивности полос исходного полимера, что свидетельствует о протекании химической реакции с участием функциональных групп полимера. Изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах модифицированных ППУ, интерпретировали на основании имеющихся данных о характеристических частотах колебаний соответствующих групп, а также современных представлений о механизме реакций, протекающих с участием полимеров [11], учитывая химические свойства исследованных соединений [8].

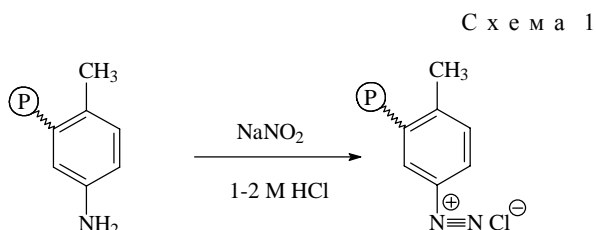
ИК-спектр исходного пенополиуретана соответствует литературным данным [12, 13] для полимеров этого класса: в нем присутствует характерная широкая полоса в области 3300 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям NH- и NH_2 -групп, а также полосы при 1720 см^{-1} («Амид I»), 1520 см^{-1} («Амид II»), 1220 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$) и сильная полоса при 1120 см^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$). Характеристичные полосы поглощения фенильного фрагмента проявляются в области $1420\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Ниже приведена структура полимерного звена ППУ:



$-\text{[R-O]}_n-$ — эфирное звено

$\text{R}_1 = 2\text{-CH}_3, 6\text{-CH}_3$

Взаимодействие с нитритом натрия. Аминогруппа, входящая в состав концевых групп ППУ, в солянокислой среде легко реагирует с водными растворами нитрита натрия, образуя полимерный катион диазония (схема 1).



Максимальный выход диазотированного пенополиуретана в 1–2 М растворе соляной кислоты достигается через 30 мин после контакта фаз. Реакция протекает при комнатной температуре. В отличие от мономерного хлорида диазония, который крайне неустойчив и сохраняется непродолжительное время в водном растворе при 0° , полимерный хлорид диазония устойчив около 1 ч при хранении твердых образцов на воздухе. В спектре диффузного отражения диазотированного ППУ наблюдается широкая полоса с $\lambda_{\text{макс}}$ при 390 нм (рис. 1, кривая 2).

В ИК-спектре диазотированного ППУ появляется дополнительная полоса поглощения при 2108 см^{-1} (рис. 2, а),

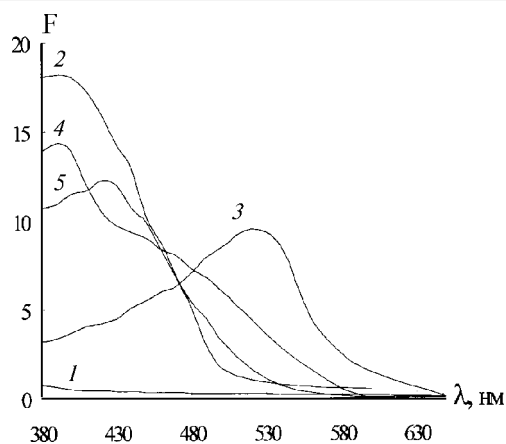
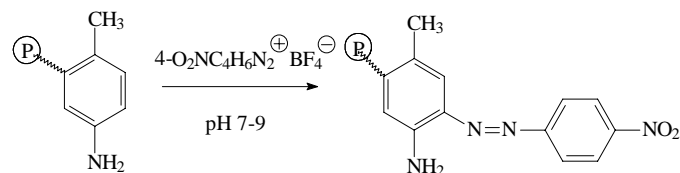


Рис. 1. Спектры диффузного отражения пенополиуретана 5-30 (1) и продуктов взаимодействия ППУ 5-30 с водными растворами нитрита натрия (2), тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (3), активного хлора (4) и формальдегида (5)

обусловленная валентными колебаниями связи $\text{N}\equiv\text{N}$, что свидетельствует об образовании диазониевой соли в фазе пенополиуретана. Отметим значительный ($\sim 150\text{ см}^{-1}$) сдвиг полосы $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ по сравнению с литературными данными для мономерных арилдиазониевых солей [14], что объясняется сильным влиянием полимерной матрицы, носящим, возможно, донорный характер [15]. Одновременно с этим наблюдается перераспределение интенсивности в широкой полосе NH_2 -валентных колебаний в области $3280\text{--}3420\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о том, что реакция диазотирования протекает с участием NH_2 -группы (рис. 2, б).

Взаимодействие с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. Концевая толуидиновая группа является бифункциональной — кроме реакции диазотирования она может вступать в реакцию азосочетания по ароматическому ядру в *para*- или *ortho*-положение к аминогруппе, что подтверждено нами на примере реакции азосочетания с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (схема 2).

С х е м а 2



Реакция азосочетания с 4-НФД протекает в слабощелочной среде (при pH 7–9), продукт реакции азосочетания окрашен в красный цвет, в спектре диффузного отражения наблюдается широкая полоса с максимумом при 520 нм (рис. 1, кривая 3).

В ИК-спектре ППУ, модифицированного 4-НФД (рис. 3), не отмечается ни изменений контура, ни смещения полосы валентных колебаний NH_2 -группы, что свидетельствует о том, что протекающая реакция не затрагивает аминогруппу. По сравнению со спектром исходного ППУ наблюдается возрастание интенсивности полос колебаний ароматического скелета при 750 и 860 см^{-1} , что указывает, вероятно, на присоединение дополнительного фенильного

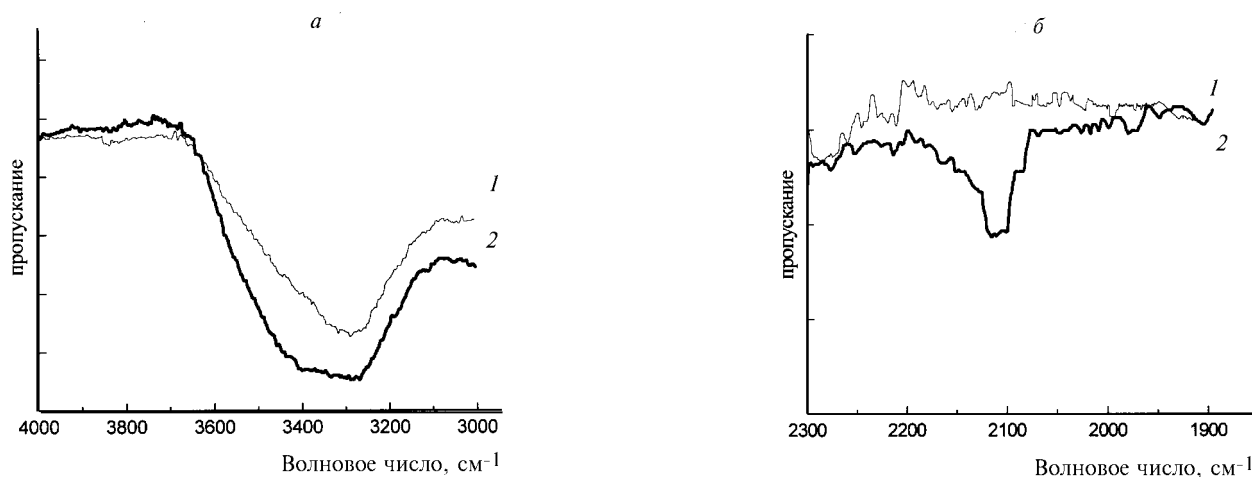
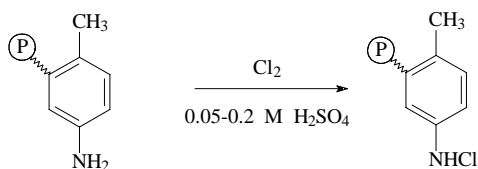


Рис. 2. ИК-спектры пенополиуретана 5-30 (1) и диазотированного пенополиуретана (2) в области 3000–4000 см⁻¹ (а) и 1900–2300 см⁻¹ (б)

фрагмента. В то же время интенсивные полосы симметричных и асимметричных колебаний нитрогруппы, расположенные в областях 1570–1500 и 1370–1300 см⁻¹ [14], не проявляются в спектрах на фоне сильного поглощения исходного ППУ. Данные ИК-спектроскопии подтвердили, что сорбируемый на ППУ тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, характеризующийся интенсивной полосой, присущей диазониевой группе, в матрице ППУ вступает в химическую реакцию. В ИК-спектре продукта эта полоса отсутствует.

Взаимодействие с активным хлором. При контакте таблетки ППУ с водными растворами свободного активного хлора в течение 10–15 мин образуется продукт, окрашенный в интенсивно желтый цвет, в спектре диффузного отражения которого наблюдается полоса при 380 нм (рис. 1, кривая 4). Максимальный выход продукта достигается в среде 0,05–0,2 М H₂SO₄. Мы предположили, что взаимодействие концевых толуидиновых групп осуществляется в соответствии со схемой 3.

С х е м а 3



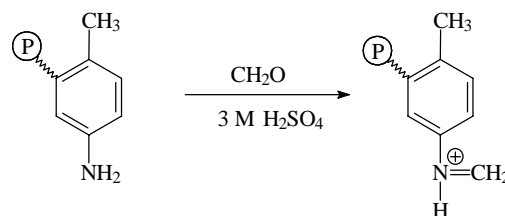
Основанием для такого предположения послужили известные литературные данные о взаимодействии хлора с солями аммония и аминами [16], а также химические свойства образующегося продукта реакции. Установлено, что он обладает окислительными свойствами и способен выделять иод из иодида калия. Элементный анализ подтвердил наличие хлора в окрашенном продукте. Было найдено, что после контакта таблетки ППУ массой 0,042 г с 25 мл водного раствора, содержащего 1,95 мг активного хлора, его содержание в таблетке ППУ составило 3,93 %.

Наиболее заметным изменением в ИК-спектре продукта реакции ППУ с активным хлором является смещение

полосы NH-валентных колебаний на 50 см⁻¹ в область низких частот, что свидетельствует об участии в реакции концевой аминогруппы. Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что при взаимодействии ППУ с активным хлором не происходит хлорирования углеродного скелета, поскольку в этом случае в свободном от поглощения полимера спектральном диапазоне (700–800 см⁻¹ [14]) наблюдалась бы интенсивная полоса C–Cl-валентных колебаний.

Взаимодействие с формальдегидом. В отличие от описанных выше реакций взаимодействие ППУ с формальдегидом протекает медленно. Необходимо 5–7 дней контакта ППУ с водным раствором формальдегида в среде 3 М H₂SO₄ для образования окрашенного в ярко-желтый цвет продукта конденсации, спектр диффузного отражения которого имеет λ_{макс} ≈ 420 нм (рис. 1, кривая 5). Нагревание на кипящей водяной бане позволяет сократить время реакции до 30 мин. На основании литературных данных о взаимодействии альдегидов с мономерными первичными аминами [17] мы предполагаем, что взаимодействие ППУ с формальдегидом протекает с образованием солей иминопроизводных ППУ в соответствии со схемой 4.

С х е м а 4



Окрашены именно соли иминопроизводных альдегидов, свободные же иминопроизводные бесцветны или имеют слабую окраску [10]. Подобно мономерным иминопроизводным, полимерное иминопроизводное ППУ обесцвечивается при контакте с растворами щелочей и мгновенно приобретает исходную желтую окраску при последующем контакте с 3 М раствором H₂SO₄, что косвенно указывает на высокую стабильность образующегося продукта реакции

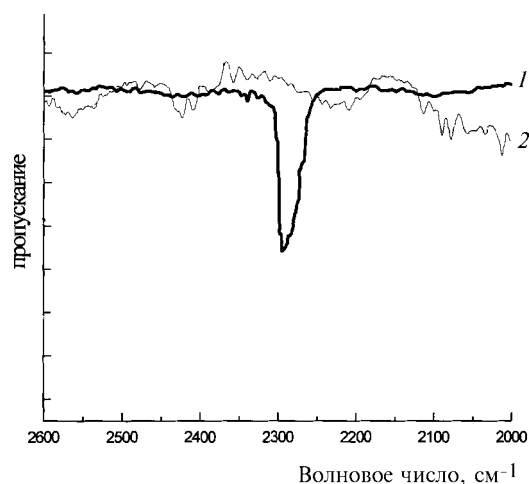


Рис. 3. ИК-спектры пенополиуретана, модифицированного тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (1), и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (2) в области 2200–2400 см⁻¹

В ИК-спектре иминопроизводного ППУ отмечается смещение полосы поглощения NH-группы примерно на 100 см⁻¹ в высокочастотную область, что, по-видимому, обусловлено протонированием этих групп в модифицированном полимере. В области 1600–1650 см⁻¹ наблюдается изменение контуров и небольшие сдвиги полос поглощения, что, вероятно, обусловлено образованием связи –C=N–, характеристичные колебания которой должны проявляться при ~1650 см⁻¹ [14].

Взаимодействие диазотированного ППУ с 1- и 2-нафтолами. Диазотированный ППУ в слабощелочной среде вступает в реакцию азосочетания с такими азосоставляющими, как 1- и 2-нафтолы (схема 5), на что указывает изменение цвета полимера и появление в спектрах диффузного отражения новых полос с λ_{макс} при 510 и 520 нм соответственно.

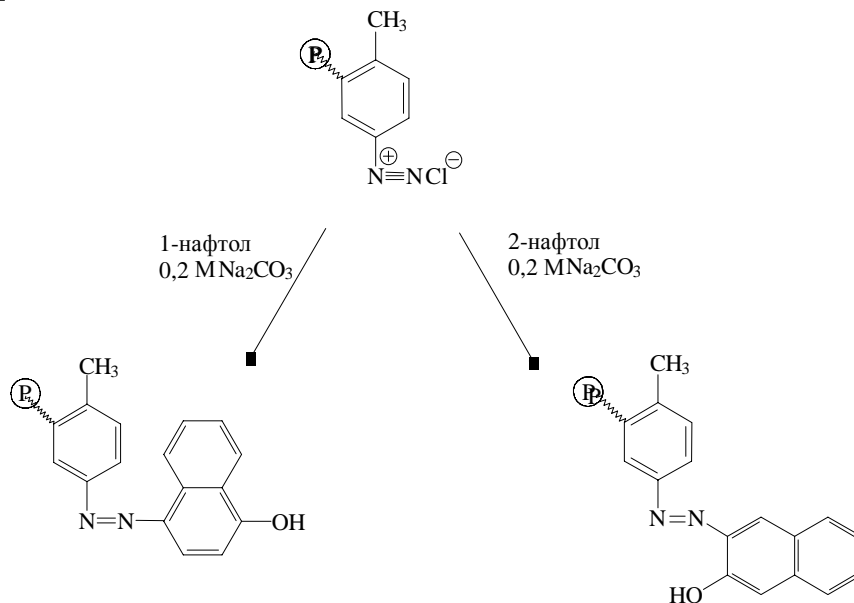
Образующиеся полимерные азосоединения устойчивы, они не разрушаются даже после контакта с 5М НСl, 2М NaOH и органическими растворителями (ацетоном, этиловым спиртом и хлороформом).

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1- и 2-нафтолом исчезает полоса поглощения, отвечающая колебаниям диазониевой соли, и проявляются валентные (при 3300 см⁻¹) и деформационные (при 1630 см⁻¹) колебания гидроксильных групп, а также C–H-валентные колебания ароматических фрагментов (3056 см⁻¹) (рис. 4, а, б). Некоторое перераспределение интенсивности спектра в области 1450 см⁻¹ может указывать на образование –N=N-связи в составе макромолекулы ППУ, хотя ее надежная интерпретация затруднена вследствие перекрытия характеристичной области колебаний ν_{N=N} (1400–1600 см⁻¹) с интенсивными полосами поглощения ароматического цикла полимера. В области колебаний ниже 1000 см⁻¹ (рис. 4, в) в спектрах продуктов реакций отчетливо проявляются полосы деформационных скелетных колебаний нафтольных фрагментов: 678, 778, 826 см⁻¹ в случае азосочетания с 1-нафтолом и 780, 801, 874 см⁻¹ – для реакции диазотированного ППУ с 2-нафтолом.

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с развитыми нами ранее представлениями о возможности осуществления химического модифицирования ППУ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что модифицирование ППУ водными растворами нитрита натрия, тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония, свободным активным хлором и формальдегидом, протекающее с образованием химической связи, приводит к получению новых материалов – химически модифицированных ППУ, обладающих хромофорными свойствами.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что существуют по крайней мере два пути использования

С х е м а 5



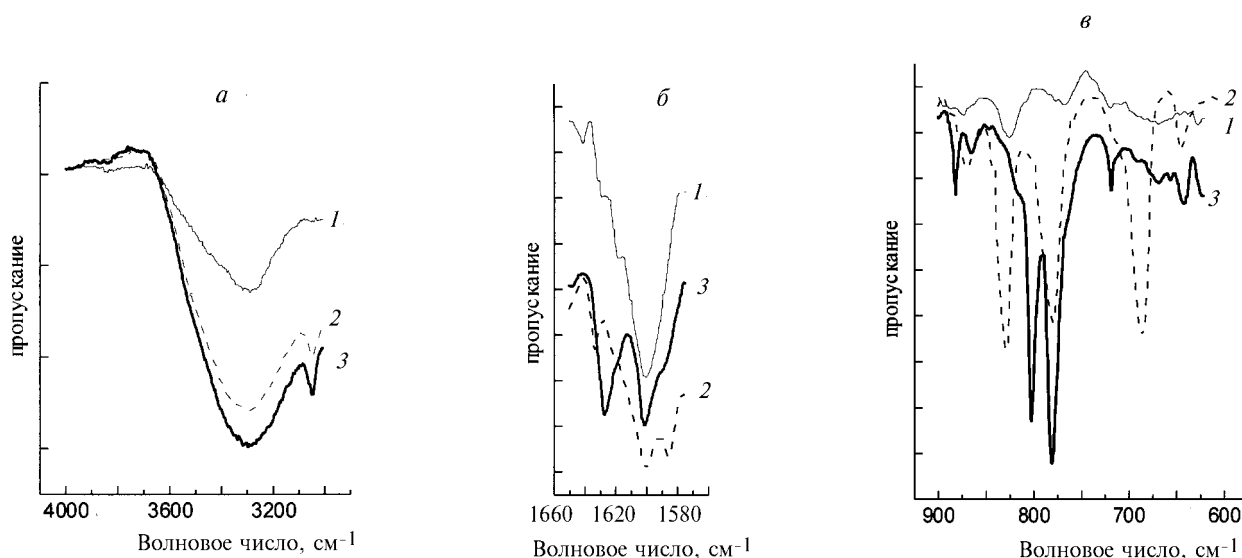


Рис. 4. ИК-спектры пенополиуретана 5-30 (1), продукта взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтолом (2) и 2-нафтолом (3) в области 3000–4000 cm^{-1} (а), 1560–1660 cm^{-1} (б) и 600–900 cm^{-1} (в)

высокой реакционной способности концевых групп для проведения химического модифицирования ППУ. Первый подразумевает непосредственное химическое взаимодействие подходящих веществ-модификаторов с аминогруппа-

ми поверхности пенополиуретанов. Вторым путем представляет собой проведение ряда последовательных химических превращений в поверхностном слое полимера после активации этих материалов за счет введения диазогруппы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-33102).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. // Рос. хим. журнал. 1996. **40**. С. 65.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В.Лисичкина. М., 1986.
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М., 1984.
4. Островская В.М. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 987.
5. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. Polyurethane form sorbents in separation science. Florida. 1985.
6. Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Zhukova V. A. and Zolotov Yu. A. // Anal. Chim. Acta. 2000. **405**. P. 231.
7. Дмитриенко С.Г., Свиридова О.А., Белоусова С.Б., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. // Зав. лаборатория. 2000. **66**. С. 10.
8. Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Myshak E. N., Shelmenkova O. V., Zolotov Yu. A. // Mendeleev Communications. 2000. P. 244.
9. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Pyatkova L.N. // Talanta. 1998. **49**. P. 309.
10. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1970.
11. Ходжс П., Шеррингтон Д. Реакции на полимерных подложках. М., 1983.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
13. Керча Ю.Ю., Ватулев В.Н. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев, 1987.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
15. Ашкенадзе Л.Д., Шамсутдинова М.Х., Казыцына Л. А. // Журн. орг. химии. 1986. **22**. С. 1020.
16. Kotiano T., Lister A.K., Hayward M.Y. and Cooks R.G. // Talanta. 1991. **38**. P. 195.
17. Бартон Д., Оллис Д. Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения. Т. 3. М., 1982.

Поступила в редакцию 27.11.02