

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64 : 542.952

МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МОНОЛИТОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАМИ И ПОЛИ(БИС-АЛЛИЛУРЕТАНАМИ)

**С. Г. ГРИГОРЯН, Л. Э. ТКАЧЕНКО, С. С. АВТАНДИЛЯН,
А. Г. БАЛЕКАЕВ и Г. Г. БАЛАЯН**

Научно-технологический центр органической и фармацевтический химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.А.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило 12 XII 2013

С целью получения композиционных монолитных сорбентов, представляющих собой высокопористые проницаемые керамические материалы с полиуретановыми покрытиями, исследована радикальная полимеризация на керамических подложках синтезированных мономерных и олигомерных бис-аллилуретанов и реакция олигоэфиров с диизоцианатами с образованием сетчатых полиэфируретанов. Изучена структура полученных материалов. СЭМ снимки показали, что шитый полимер равномерно распределен в объеме керамической подложки. Исследованы пористые характеристики полученных модифицированных органокерамических монолитов.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Монолитные сорбенты находят все более широкое применение в хроматографии в качестве стационарной фазы, благодаря высокой скорости подвижной фазы, эффективности массопереноса и разделения, возможности быстрой очистки и анализа смеси различных соединений [1-5]. Это в особенности удобно для разделения и очистки больших молекул, подобных белкам, полинуклеотидам и т.д. В качестве монолитной подложки используются различные полимерные, высокопористые кремнеземные и стеклокерамические материалы. Модифицирование поверхности неорганических носителей полимерами существенно расширяет

область их применения, в частности, в качестве сорбентов для хроматографии биополимеров.

Целью наших исследований было получение монолитных керамических сорбентов, модифицированных полиэфируретанами и поли(бис-аллилуретанами), для выявления влияния различных по химической природе функциональных групп на пористые и сорбционные свойства модифицированных полимерами сорбентов.

Экспериментальная часть

В исследованиях использована монолитная подложка, представляющая собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%. Ее пористая структура представлена сообщающимися макропорами микронных размеров при близком к нулевому значению удельного объема сорбционных пор.

Для синтеза олигомеров, полимеров и сополимеров использовали свежеперегнанные 1,4-бутандиол (т. кип. = 230°C/760 мм, $n_D^{20} = 1.4462$), метилметакрилат (т. кип. = 100°C/760 мм, $n_D^{20} = 1.4142$), стирол (т. кип. = 62°C/60 мм, $n_D^{20} = 1.5465$), аллиловый спирт (т. кип. = 97°C/760 мм, $n_D^{20} = 1.4212$). Фталевый ангидрид, адипиновую кислоту и глицерин использовали без предварительной очистки. Использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИЦ) и 2,4-толуилendiизоцианат (ТДИЦ) реактивной чистоты фирмы Aldrich. Синтез олигоэфиракрилата МБФ-1 (α,ω -метакрил(бис-1,4-бутандиол)фталат) осуществляли по методу, описанному в [5].

Таблица 1

Синтез бис-аллилуретанов

Продукт	Выход, %	Т. пл., °C	Бромное число		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
n = 0 ГМДИЦ	53	75	102.6	112.39	9.62	9.85
n = 1 ГМДИЦ	55	128-130	50.1	58.89	10.20	10.32
n = 2 ГМДИЦ	61	135	38.80	39.90	9.78	10.49
n = 0 ТДИЦ	45	130	133.8	110.09	9.30	9.65
n = 1 ТДИЦ	38	*	110	57.60	10.05	10.10
n = 2 ТДИЦ	40	*	91.0	39.02	9.68	10.26

* — жидкие продукты с вязкостью (20°C, вискозиметр Брукфилда) 10000 спз (n = 1) и 15000 спз (n = 2).

Синтез гексаметиленбис(аллилкарбамата). В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, помещали 16.8 г (0.1 моля) 1,6-гексаметилендиизоцината, 17.4 г (0.3 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного), 50 мл толуола (высушенного над металлическим натрием) и нагревали в течение 4 ч при кипении реакционной смеси (~105°C). При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадали кристаллы белого цвета, которые отфильтровывали на фильтре Бюхнера, отмывали на фильтре 20 мл толуола. Кристаллы сушили между листами фильтровальной бумаги и далее в вакууме 100 мм рт.ст. при 60°C до постоянного веса. Выход гексаметиленбис(аллилкарбамата) 15 г (53% от теоретического), т.пл. 75°C. По литературным данным, т.пл. = 73°C [6] (табл. 1).

Синтез олигоуретана с $n=1$ на основе 1,6-гексаметилендиизоцината, 1,4-бутандиола и аллилового спирта. В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, помещали 4.5 г (0.05 моля) 1,4-бутандиола, 16.8 г (0.1 моля) 1,6-гексаметилендиизоцината, 20 мл высушенного над металлическим натрием толуола и нагревали при кипении реакционной смеси (~105°C). Через ~0.5 ч наблюдалось выпадение осадка белого цвета. В реакционную смесь добавляли 40 мл абсолютного толуола и 17.4 г (0.3 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного), при этом наблюдалось растворение осадка и гомогенизация реакционной смеси. Смесь нагревали в режиме кипения в течение 4 ч. При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадали белые кристаллы, которые отфильтровывали на фильтре Бюхнера, отмывали на фильтре 20 мл толуола. Кристаллы сушили между листами фильтровальной бумаги и далее в вакууме 100 мм рт.ст. при 80°C до постоянного веса. Выход олигомера 18 г (55% от теоретического), т.пл. = 128-130°C (табл. 1).

Синтез олигоуретана с $n=2$ на основе 1,6-гексаметилендиизоцината, 1,4-бутандиола и аллилового спирта. В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, помещали 3 г (0.033 моля) 1,4-бутандиола, 2.13 г (2.5 мл, 0.038 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного), 8.4 г (0.05 моля) 1,6-гексаметилендиизоцината, 25 мл высушенного над металлическим натрием толуола и нагревали при кипении реакционной смеси (~105°C). Через ~0.5 ч наблюдалось выпадение осадка белого цвета. Смесь нагревали в режиме кипения в течение 1.5 ч. При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадали белые кристаллы, которые отфильтровывали на фильтре Бюхнера. Кристаллы сушили между листами фильтровальной бумаги и далее перекристаллизовали из этилового спирта. Выход олигомера 8 г (61% от теоретического), т.пл. = 135°C (табл. 1).

Синтез 4-метил-1,3-фенилен-бис(аллилкарбамата). В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, поме-

щали 17.4 г (0.1 моля) 2,4-толуилендиизоцианата, 17.4 г (0.3 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного), 50 мл толуола (высушенного над металлическим натрием) и нагревали в течение 4 ч при кипении реакционной смеси (~105°C). При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадали кристаллы белого цвета, которые отфильтровывали на фильтре Бюхнера, отмывали на фильтре 20 мл толуола. Кристаллы сушили между листами фильтровальной бумаги и далее в вакууме 100 мм рт ст при 80°C до постоянного веса. Выход 4-метил-1,3-фенилен-бис(аллилкарбамата) 13 г (45% от теоретического), т.пл. = 130°C [6] (табл. 1).

Синтез олигоуретана с $p=1$ на основе 2,4-толуилендиизоцианата, 1,4-бутандиола и аллилового спирта. В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, помещали 4.5 г (0.05 моля) 1,4-бутандиола, 17.4 г (0.1 моля) 2,4-толуилендиизоцианата, 17.4 г (0.3 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного) и 50 мл высушенного над металлическим натрием толуола и нагревали при кипении реакционной смеси (~105°C) в течение 4 ч. При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры, смесь расслаивалась, нижний маслянистый слой сушили в вакууме 100 мм рт ст при 80°C до постоянного веса. Выход олигомера 10.5 г (38% от теоретического) (табл. 1).

Синтез олигоуретана с $p=2$ на основе 2,4-толуилендиизоцианата, 1,4-бутандиола и аллилового спирта. В колбу с обратным шариковым холодильником, снабженную хлоркальцевой трубкой, помещали 6 г (0.066 моля) 1,4-бутандиола, 4.26 г (5 мл, 0.076 моля) аллилового спирта (высушенного над сульфатом магния и свежеперегнанного), 17.4 г (0.1 моля) 2,4-толуилендиизоцианата и 50 мл высушенного над металлическим натрием толуола и нагревали при кипении реакционной смеси (~105°C) в течение 4 ч. При охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры, смесь расслаивалась, нижний маслянистый слой сушили в вакууме 100 мм рт ст при 80°C до постоянного веса. Выход олигомера 11 г (40% от теоретического) (табл. 1).

Исследование гомополимеризации и сополимеризации синтезированных бис-уретанов. Исследована гомополимеризация синтезированных бис-уретанов с концевыми аллильными группами в присутствии 1.5 масс. % перекиси бензоила. Диаллилгексан-1,6-диилбискарбамат полимеризуется легко при 130-140°C с образованием блок-полимера сшитой структуры, не растворимого в ДМФ и других органических растворителях. Синтезированный олигоуретан на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата, 1,4-бутандиола и аллилового спирта полимеризуется значительно труднее при более высоких температурах (150-160°C) с образованием сшитого блок-полимера желтого цвета, не растворимого в ДМФ и других органических растворителях. Исследована блочная сополимеризация синтезированных бис-уретанов с метилметакрилатом. Найдено, что сополиме-

ризация гексаметиленбис(аллилкарбамата) с метилметакрилатом (1:1 вес.) в присутствии 1.5 масс.% перекиси бензоила протекает легко при 90-100°C с образованием прозрачного и почти бесцветного блок-полимера сшитой структуры, не растворимого в этилацетате, ДМФ и других органических растворителях. Сополимеризация олигоуретана на основе 1,6-гексаметилендиизоцината, 1,4-бутандиола и аллилового спирта с метилметакрилатом (1:1 вес.) в присутствии 1.5 вес.-% перекиси бензоила протекает при 80-130°C с образованием непрозрачного блок-полимера сшитой структуры не растворимого в этилацетате, ДМФ и других органических растворителях. Полимеризацию и сополимеризацию полученных бис-аллиловых мономеров и олигомеров на основе ГМДИЦ с акриловыми мономерами и олигомерами на алюмосиликатных керамических подложках проводили в присутствии 1.5% ПБ в среде ДМФ в течение 5 ч. Условия полимеризации, выхода полимеров в составе модифицированных сорбентов приведены в табл. 2.

Методика получения олигоэфира адипиновой кислоты с глицерином (№1). В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем Дина-Старка с обратным шариковым холодильником и термометром, помещали 24.5 г (0.266 моля) глицерина и 49.5 г (0.339 моля) адипиновой кислоты, температуру поднимали до 170-180°C, при этом начиналось отгонка реакционной воды. Через 2.5 ч определяли кислотное число растворением в ацетоне отобранной из реакционной смеси пробы и титрованием ее 0.5 н спиртовым раствором КОН в присутствии индикатора — фенолфталеина. Кислотное число равнялось 180. Выход олигоэфира 57 г (88%).

Методика получения олигоэфира фталевого ангидрида с глицерином (№2). В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем Дина-Старка с обратным шариковым холодильником и термометром, помещали 24.0 г (0.26 моля) глицерина и 49.4 г (0.33 моля) фталевого ангидрида, температуру поднимали до 170-180°C, при этом начиналось отгонка реакционной воды. Через 2.5 ч определяли кислотное число растворением в ацетоне отобранной из реакционной смеси пробы и титрованием ее 0.5 н спиртовым раствором КОН в присутствии индикатора — фенолфталеина. Кислотное число равнялось 198. Выход олигоэфира 60 г (90%).

2.6 г полученного олигоэфира №1 или №2 растворяли в 7.5 мл этилацетата или ДМФ, в полученный раствор погружали керамический монолит или 2 г порошка силикагеля, затем прибавляли раствор 2 г ГМДИЦ или ТДИЦ, растворенного в 5 мл этилацетата, нагревали реакционную смесь в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч при кипении этилацетата или выдерживали при комнатной температуре до начала помутнения раствора (образования сшитого полиэфируретана). На следующий день монолит или порошок SiO₂ отмывали ДМФ, этилацетатом, этанолом, дистиллированной водой и снова этанолом и сушили в сушильном шкафу при 120°C до постоянного веса. Выходы полимеров определяли гравиметрически (по привесу модифицированного сорбен-

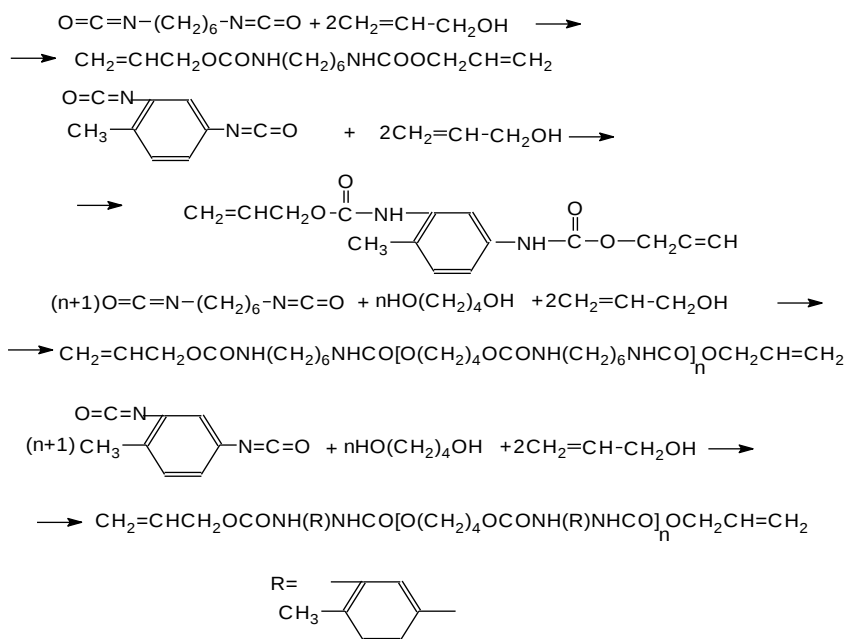
та). Пористые характеристики керамических монолитов и порошка силикагеля, модифицированных полиэфируретанами, приведены в табл. 3.

ИК-спектры снимали на спектрометре «FTIR Avatar Nicolet». СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115". Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе "Q 1500 MOM" при скорости нагревания 5 град/мин.

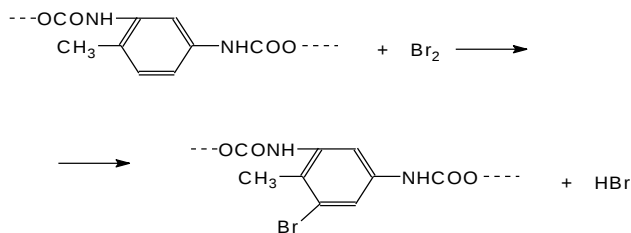
Обсуждение результатов

Разработана методика синтеза мономерных бис-аллилуретанов (карбаматов) на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИЦ) и 2,4-толуиленидиизоцианата (ТДИЦ) и новых реакционноспособных олигоуретанов на основе ГМДИЦ или ТДИЦ, 1,4-бутандиола и аллилового спирта в качестве телогена ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CONH-R-NHCO}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH-R-NHCO}]_n\text{OCH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, $n=0-2$) (схема 1).

Схема 1



Выходы полученных мономеров и олигомеров составляют 40-60% (табл. 1). Как видно из найденных значений бромных чисел мономеров и олигомеров на основе ТДИЦ, они завышены, что можно объяснить протеканием наряду с реакцией присоединения брома по двойной связи также реакцией электрофильного замещения в бензольном кольце:



В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения С=О связей уретановой группы в области 1682 см^{-1} , валентные колебания N-H в области $3325\text{--}3320\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания N-H в области 1625 см^{-1} . Присутствуют также внеплоскостные деформационные колебания $\text{CH}=\text{CH}_2$ групп в областях 780 и 925 см^{-1} , слабые полосы валентных колебаний С-H связей олефиновой группы в области $3070\text{--}3090\text{ см}^{-1}$, валентные колебания С=С связей в случае $n=0$ проявляются в виде четкой полосы в области 1645 см^{-1} . Аналогичное колебание в случае $n=1$ проявляется в виде плеча в той же области на сильной полосе поглощения С=О. В ИК-спектрах соответствующих соединений на основе ТДИЦ присутствуют полосы поглощения бензольного кольца в областях $795, 1600\text{ см}^{-1}$.

Блочная гомополимеризация олигоуретанов с концевыми аллильными группами в присутствии перекиси бензоила протекает достаточно легко в случае гексаметиленбис(аллилкарбамата) ($n=0$) при $130\text{--}140^\circ\text{C}$ с образованием блок-полимера шитой структуры. Олигоуретан на основе ГМДИЦ с $n=1$ полимеризуется значительно труднее и при более высоких температурах ($150\text{--}160^\circ\text{C}$). Аналогично протекает и блочная сополимеризация вышеуказанных олигоуретанов с метилметакрилатом с образованием шитых структур. Исследования показали, что гомополимеризация и сополимеризация синтезированного олигоуретана с $n=2$ с метилметакрилатом и стиролом протекает медленно при $80\text{--}180^\circ\text{C}$ даже при длительном нагревании в присутствии инициаторов радикальной полимеризации с образованием желеобразных полимерных продуктов. По этой причине дальнейшие синтезы представителей ряда олигоуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата, 1,6-бутандиола и аллилового спирта с $n>2$ сочли нецелесообразным. Блочная гомополимеризация мономера и олигомеров на основе ТДИЦ и их сополимеризация с акриловыми мономерами не имеют места.

Исследованы гомополимеризации и сополимеризации полученных бис-аллиловых мономеров и олигомеров на основе ГМДИЦ с акриловыми мономерами и олигомерами на алюмосиликатных керамических подложках.

В табл. 2 приведены условия нанесения полимеров и сополимеров олигоуретанов с концевыми аллильными группами, привесы модифицированных керамических композитов и их пористые характеристики. Исследования показали, что оптимальная схема отмывки модифициро-

ванных монолитов включает последовательную промывку их этилацетатом, спиртом, дистиллированной водой и спиртом. Следует отметить, что отмывка монолитов диметилформамидом нежелательна, поскольку она приводит к сильному набуханию нанесенных полимерных слоев и, как следствие, возможной деструкции композита. Исследование гомополимеризации и сополимеризации олигоуретанов на поверхности керамических монолитов показало, что для хорошей фиксации полимеров на поверхности подложки в конце процесса следует провести термообработку монолитов с нанесенными полимерными слоями при 180°C в течение 1 ч. Исследование гомополимеризации гексаметиленбис(аллилкарбамата) ($n=0$, образцы 1, 2) и олигоуретана с $n=1$ (образец 4) на поверхности керамических монолитов показало, что при близких привесах монолитов удельный объем пор в случае гексаметиленбис(аллилкарбамата) значительно выше и достигает 0.36-0.39 $см^3/г$.

Таблица 2

Пористые характеристики керамических монолитов, модифицированных полиуретанами

№	Условия модификации	Водопоглощение V , %	Открытая пористость, P_a , %	Удельный объем пор по бензолу, V_S , $см^3/г$	Кажущаяся плотность, P , $г/см^3$
1	Полимеризация гексаметиленбис(аллилкарбамата) ($n=0$) в присутствии 1.5% ПБ в ДМФ. Выход 29.8%.	473.8	86.2	0.180	0.183
2	Полимеризация гексаметиленбис(аллилкарбамата) ($n=0$) в присутствии 1.5% ПБ в ДМФ. Пропитка 24 ч. Полимеризация 150-160°C 4 ч и 180°C 1 ч. Выход 17.6%.	514.30	87.50	0.362-0.395	0.170
3	Сополимеризация из 8% р-ра олигоуретана ($n=1$) и ММА (1:1) в ДМФ в присутствии 1.5% ПБ. Выход 15.3%.	551.50	91.05	0.032	0.165
4	Гомополимеризация олигоуретана $n=1$ в присутствии 1.5% ПБ в ДМФ. Термообработка при 150-160°C 4 ч и 180°C 1 ч. Выход 19.4%.	567.40	91.60	0.07	0.161
5	Сополимеризация гексаметиленбис(аллилкарбамата) и МБФ-1 в смеси толуол-ДМФ. Пропитка 24 ч и полимеризация при 150-180°C. Выход 67-83%.	172.40	71.90	0.375	0.417

В ИК-спектре гомополимера гексаметиленбис(аллилкарбамата) ($n=0$), нанесенного на подложку, присутствуют все полосы поглощения, характерные уретановой группе в областях 1682 , 3325 , 1625 см^{-1} , и только слабые полосы поглощения $\text{CH}=\text{CH}_2$ групп в сравнении с исходным олигомером, что связано с их раскрытием при полимеризации с участием аллильных групп.

На рисунке приведены СЭМ снимки (сканирующий электронный микроскоп «TESCAN 3115») продольного и поперечного срезов керамического монолита, модифицированного гомополимером гексаметиленбис(аллилкарбамата). Полимер равномерно распределен во всем объеме монолитной керамики, причем довольно четко просматривается пористая структура иммобилизованного полимера.

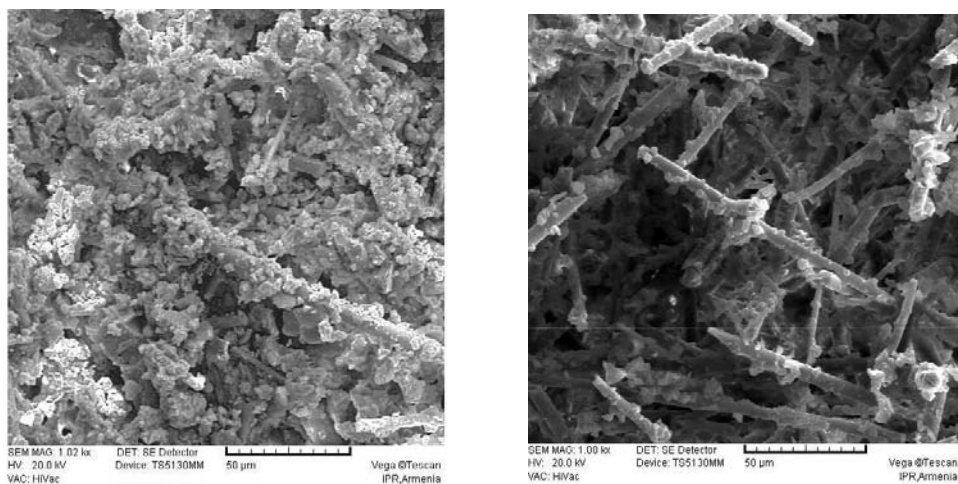
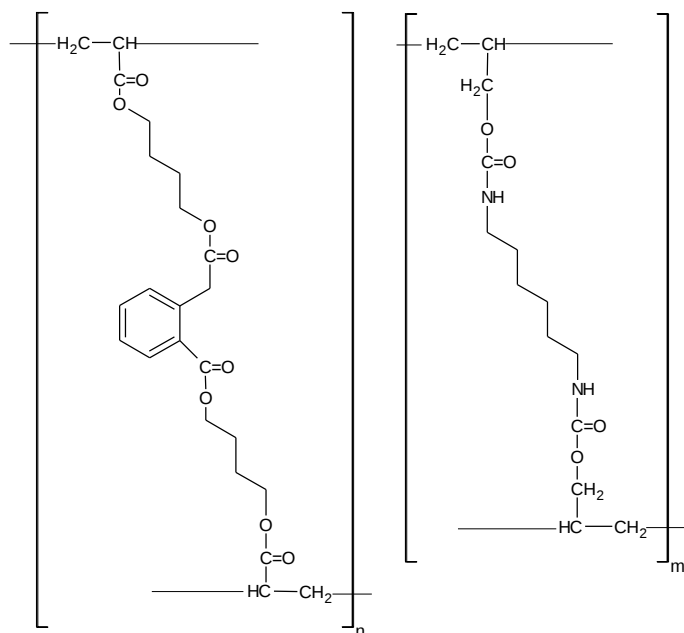


Рис. СЭМ снимки продольного и поперечного срезов керамического монолита, модифицированного гомополимером гексаметиленбис(аллилкарбамата).

Термогравиметрическими исследованиями гомополимера гексаметиленбис(аллилкарбамата), полученного полимеризацией в блоке, и керамического монолита с нанесенным полимером гексаметиленбис(аллилкарбамата), проведенными на дериватографе «Q 1500 MOM» при скорости нагревания 5 град/мин , установлено некоторое уменьшение термостабильности нанесенного полимера по сравнению с гомополимером: потеря веса нанесенного полимера начинается при 200°C , в случае гомополимера потеря веса начинается при 220°C , 50% потеря веса нанесенного полимера имеет место при 265°C , а в случае гомополимера — при 280°C , полная потеря веса нанесенного полимера имеет место при 345°C , а гомополимера — при 360°C .

Исследована сополимеризация синтезированных олигоуретанов с метилметакрилатом (образец 3) со стиролом и олигоэфиракрилатом МБФ-1 (образец 5) на керамических подложках. Установлено, что сопо-

лимеры гексаметиленбис(аллилкарбамата) с метилметакрилатом и со стиролом легко вымываются при отмывке по схеме, описанной выше. При увеличении соотношения олигоуретан: метилметакрилат от 1:1 до 2:1 количество иммобилизованного полимера несколько увеличивается: от 3.4 до 7.6%, однако значение удельного объема пор по бензолу все равно остается низким. Хотя количество невымываемого (иммобилизованного) сополимера олигомера $n=1$ с метилметакрилатом значительно больше (образец 3), чем в гексаметиленбис(аллилкарбамате) ($n=0$), однако удельный объем пор по бензолу остается низким. Значительно лучшие результаты как по выходу иммобилизованного сополимера, так и по пористым характеристикам композита были получены при сополимеризации гексаметиленбис(аллилкарбамата) и МБФ-1 (образец 5).

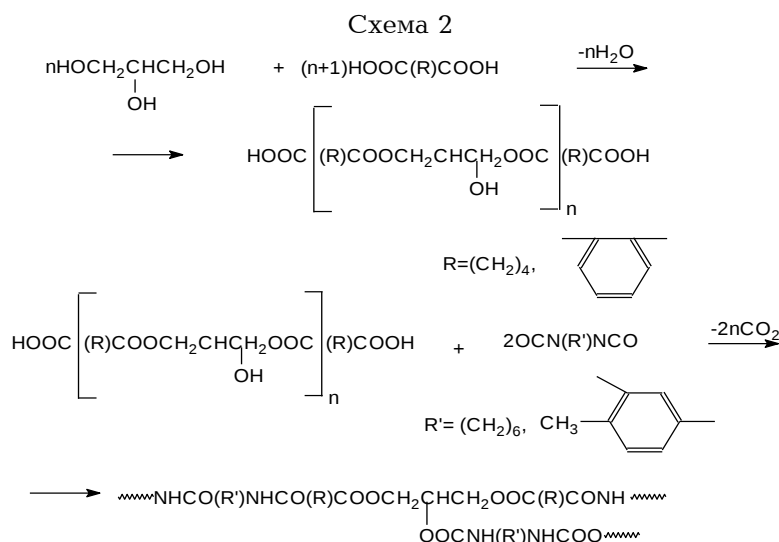


В ИК-спектре керамического монолита, модифицированного сополимером олигоуретана $n=0$ с МБФ-1 (образец №5), присутствуют: очень интенсивная полоса поглощения сложноэфирной $C=O$, менее интенсивная полоса поглощения $C=O$ связей уретановой группы проявляется в виде плеча на указанной полосе в области 1680 см^{-1} , присутствует также широкая полоса валентных колебаний $N-H$ в области 3400 см^{-1} , слабая полоса деформационных колебаний $N-H$ в области 1625 см^{-1} , полосы внеплоскостных деформационных колебаний $C-H$ ароматического кольца в области 745 см^{-1} , слабая полоса поглощения $C=C$ связи ароматического кольца в области 1600 см^{-1} , валентные колебания $C-O$ в области 1262 и 1123 см^{-1} , валентные колебания CH_2 группы в области 2945 см^{-1} , а также полоса поглощения SiO_2 подложки в области 1070 см^{-1} . Сополимер почти не вымывался при отмывке и, кроме того, были достигнуты высокие значения удельного объема пор по бензолу, достигающие

0.375 см³/г. Здесь важно отметить, что эти значения удельного объема пор были достигнуты без дополнительной обработки порообразователем модифицированных полимером монолитов, как это достигалось в случае полиэфиракрилатных покрытий на основе МБФ-1 после обработки толуолом [7]. Попытка применения толуола в качестве порообразователя в случае полимеров и сополимеров на основе синтезированных олигоуретанов, наоборот, привела к значительному снижению удельного объема пор, что, вероятно, связано с набуханием указанных полимеров в среде толуола и исчезновением значительного количества сорбционных пор.

Осуществлена модификация керамических подложек нанесением олигоэфиров адипиновой кислоты или фталевого ангидрида и глицерина из раствора в этилацетате и дальнейшей реакцией олигоэфира с диизоцианатами — ГМДИЦ или ТДИЦ, с образованием иммобилизованных на керамической подложке полиэфируретанов.

Модифицированный пенополиэфируретаном монолит получали в две стадии: на первой стадии получали олигоэфир на основе глицерина и адипиновой кислоты или фталевого ангидрида с кислотным числом 180-190, который затем наносили на керамическую подложку из раствора в этилацетате и далее обрабатывали раствором ГМДИЦ или ТДИЦ в этилацетате при комнатной температуре. Таким образом, здесь ТДИЦ оказался более эффективным реагентом для модификации керамических монолитов, чем в случае плохо полимеризующихся бис-аллилолигоуретанов. Ниже приведена схема реакции получения полиэфируретана на поверхности подложки (схема 2).



В табл. 3 приведены пористые характеристики керамических монолитов и порошка силикагеля, модифицированных полиэфируретанами.

Таблица 3

Пористые характеристики керамических монолитов и порошка силикагеля, модифицированных полиэфируретанами

Условия модификации	Водопоглощение В, %	Открытая пористость, П _а %	Удельный объем пор по бензолу, V _S , см ³ /г	Кажущаяся плотность, Р, г/см ³
Олигоэфир №1 + ГМДИЦ на керамике. Выход полимера 65%.	144.9	62.88	0.181	0.434
Олигоэфир №1 + ГМДИЦ на силикагеле. Выход полимера 30.2%.			0.146	
Олигоэфир №1 + ТДИЦ на керамике. Выход полимера 45%.	112.3	65.8	0.180	0.586
Олигоэфир №1 + ТДИЦ на силикагеле. Выход полимера 10%.			0.148	
Олигоэфир №2 + ГМДИЦ на керамике. Выход полимера 40.0%.	378.4	88.0	0.134	0.26
Олигоэфир №2 + ГМДИЦ на силикагеле. Выход полимера 51.5%.			0.537	
Олигоэфир №2 + ТДИЦ на керамике. Выход полимера 37.5%.	113.2	85.8	0.142	0.32
Олигоэфир №2 + ТДИЦ на силикагеле. Выход полимера 57%.			0.451	

Электронно-микроскопическое исследование структуры модифицированных монолитов на различных поперечных и продольных срезах монолитов показало достаточно равномерное распределение полимеров в объеме пор монолита.

В заключение следует отметить, что нами разработана методика синтеза олигоуретанов с концевыми аллильными группами на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата, 2,4-толуилендиизоцианата, 1,4-бутандиола и аллилового спирта в среде абсолютного толуола, который позволяет осуществить синтез всего ряда бис-аллиловых олигоуретанов с $n \geq 0$. Данные по определению бромного числа и элементного анализа позволили сделать вывод о том, что синтезированные олигоуретаны приближаются по составу к индивидуальным соединениям.

Исследована сополимеризация синтезированных олигоуретанов с метилметакрилатом, стиролом и олигоэфиракрилатом МБФ-1 на керамических подложках. Найдено, что сополимеры гексаметиленбис(аллилкарбамата) с метилметакрилатом и стиролом легко вымываются с кера-

мических подложек, как с нанесенным кремнеземным слоем, так и без него, в то время как сополимеры с МБФ-1 прочно фиксируются на керамических подложках.

Получены керамические монолиты и силикагель, модифицированные полиэфируретановым пенополимером на основе глицерина, адипиновой кислоты или фталевого ангидрида и 1,6-гексаметилендиизоцианата или 2,4-толуилендиизоцианата, исследованы их пористые характеристики.

На основании данных ИК-спектров и сканирующей электронной микроскопии исследована структура и морфология керамических монолитов модифицированных полимерами и сополимерами синтезированных олигоуретанов.

Исследованы пористые характеристики полученных органокерамических монолитов. Найдено, что керамические монолиты с нанесенными гомополимерами гексаметиленбис(аллилкарбамата) и его сополимерами с МБФ-1 отличаются высокими значениями удельного объема пор по бензолу и могут представить интерес в качестве потенциальных сорбентов для биохроматографии.

ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆ ՊՈԼԻԷՍԹԵՐՈՒՐԵՏԱՆՆԵՐՈՎ ԵՎ ՊՈԼԻ(ԲԻՍ-ԱԼԻԼՈՒՐԵՏԱՆՆԵՐՈՎ)

**Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ե. ՏԿԱԶԵՆԿՈ, Ս. Ս. ԱՎԹԱՆԴԻՅԱՆ,
Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱՆՎ և Ն. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ**

Բարձր ծակոտկեն պոլիուրետանային ծածկույթներով թափանցելի կերամիկական սորբենտներ ստանալու համար ուսումնասիրված են սինթեզված մոնոմերային և օլիգոմերային բիս-ալիլուրետանների ռադիկալային պոլիմերիզացիան կերամիկական տակդիրի վրա և կարված պոլիէսթերուրետանների առաջացումը օլիգոէսթերների ռեակցիայով դիրզոցիանատների հետ: Ուսումնասիրված է ստացված նյութերի կառուցվածքը: ՍէՄ պատկերները ցույց են տվել, որ կարված պոլիմերը հավասարաչափ բաշխված է կերամիկական սորբենտի ողջ ծավալում: Ուսումնասիրված են մոդիֆիկացված օրգանոկերամիկական մոնոլիտների ծակոտկեն բնութագրերը:

MODIFICATION OF CERAMIC MONOLITHS BY POLYESTERURETHANES AND POLY(BIS-ALLYLURETHANANES)

S. G. GRIGORYAN, L. E. TKACHENKO, S. S. AVTANDILYAN,
A. G. BALEKAEV and H. G. BALAYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: grigstepan@yahoo.com

In order to obtain the composite monolithic sorbents which are highly porous permeable ceramic materials with polyurethane coatings radical polymerization of the synthesized monomeric and oligomeric bis-allylurethanes and the reaction of oligoesters with diisocyanates to form a crosslinked polyesterurethanes on ceramic substrates were investigated. The structure of the obtained material was studied: SEM images showed that the crosslinked polymer is uniformly distributed in the bulk ceramic substrate. Porous characteristics of the modified organo-ceramic monoliths were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Svec F. // LC GC LC Column Technology Supplement, 2004, №3, p. 18.
- [2] Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Hosoya K., Ikegami T. // J. of Chromatography, 2002, v. A 965, p. 35.
- [3] Lubda D., Cabrera K. // LC GC Europe, 2001, № 2, p. 2.
- [4] Calleri E. // J. of Chromatography, 2004, №1-2, p.93.
- [5] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967, 71 с.
- [6] А. с. 295772 СССР // Б.И. 1971, 8.
- [7] Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мкртчян В.М., Ткаченко Л.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 970.