

УДК 541.64:539.2

В. І. Штомпель, Ю. Ю. Керча, О. Ф. Лебедєв, С. В. Рябов

РОЛЬ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ПРОТОНУЮЧОГО АГЕНТА В ФОРМУВАННІ ДОМЕННІЇ СТРУКТУРИ ЖОРСТКИХ БЛОКІВ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КАТІОНОМЕРІВ

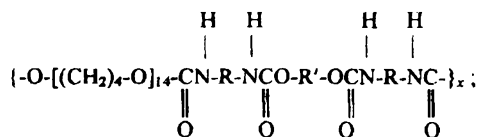
Досліджено вплив функціональності протонуючого агента (HCl, H₂SO₄ і H₃PO₄) третинних атомів азоту на формування доменної структури жорстких блоків в поліуретанових катіомерах з використанням метода малокутового розсіювання рентгенівських променів. Встановлено, що, незалежно від вмісту жорстких блоків в іономерах (31 і 51 %), найбільша впорядкованість жорстких блоків у доменах реалізується у випадку протонування третинних атомів азоту біфункціональною кислотою. При подальшому зростанні функціональності кислоти (H₃PO₄) відбувається збільшення розміру жорстких доменів з одночасним підвищенням рівня їх дефектності, що є наслідком впливу просторової будови утворюваних іонних груп на процес доменування жорстких блоків.

Відомо, що високотемпературні і граничні міцнісні властивості сегментованих поліуретанів (СПУ) визначаються ступенем досконалості доменної структури їх жорстких блоків [1]. Значний вплив на формування жорстких доменів у СПУ здійснює введення в жорстколанцюгову складову катіоактивних груп внаслідок появи в поліуретановій системі далекодіючих взаємодій електростатичної природи [2]. Інтенсивність міжмолекулярних взаємодій за участю іонних груп у поліуретанових катіомерах визначається природою протонуючого агента третинних атомів азоту (мінеральна чи органічна кислота), ступенем кватернізації [3] та ін. В той же час, в літературі практично відсутні відомості про вплив функціональності протонуючого агента, а відповідно і будови іонних груп, на формування доменної структури жорстких блоків у поліуретанових катіомерах.

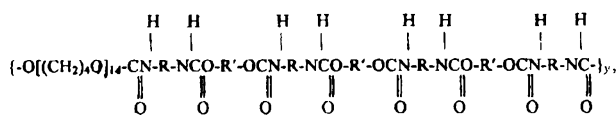
Мета даної роботи полягала у вивченні впливу функціональності кислоти, як протонуючого агента третинних атомів азоту, на формування доменної структури поліуретанових катіономерів у залежності від вмісту в них жорстких блоків.

Для проведення досліджень були синтезовані по преполімерній методиці два типи поліуретанових катіономерів (ІКПУ і 2КПУ) з вмістом в них жорстких блоків 31 і 51%, відповідно, такої хімічної будови:

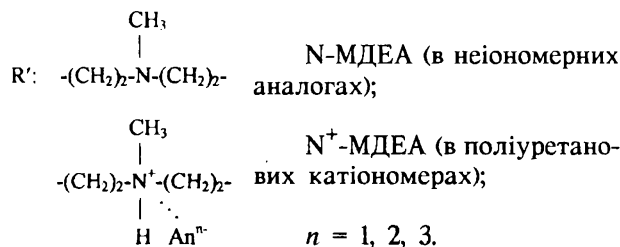
ІКПУ:



2КПУ:



де R = -C₆H₃(CH₃)- ТДІ;



Досліджувані КПУ були одержані з олігоокситетраметиленгліколю (M = 1000) суміші ізомерів 2,4(2,6)-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і N-метилдіетаноламіну з третинним атомом азоту в ланцюзі (N-МДЕА).

Протонування третинних атомів азоту проводили одно-, дво- і трьохфункціональними кислотами (HCl, H₂SO₄ і H₃PO₄), одержуючи, відповідно, три катіомери: ІКПУ-1, ІКПУ-2 і ІКПУ-3 (2КПУ-1, 2КПУ-2 і 2КПУ-3). Незалежно від функціональності протонуючого агента, ступінь протонування у всіх досліджуваних КПУ складав 100 %. Полімерами порівняння були їх неіономерні аналоги з третинними атомами азоту в жорстких блоках ІКПУ-0 (2КПУ-0).

Дослідження мікрогетерогенної структури ПУІ проведені методом малокутового розсіювання рентгенівських променів з використанням малокутової рентгенівської камери КРМ-1 (CuK_α-вип-

роміювання, монохроматизоване Ni-фільтром, щільна колімація первинного рентгенівського променя проводилась по методу Краткі [4]). Експериментальні криві розсіювання нормувались на величину розсіюючого об'єму досліджуваних зразків КПУ та ослаблення ними первинного рентгенівського променя.

Перед проведенням досліджень нами припустилось, що використання кислот HCl, H₂SO₄ і H₃PO₄ у ролі протонуючого агента третинних атомів азоту в ланцюгу жорстких блоків буде сприяти утворенню в КПУ іонних груп, відповідно, такого типу: N⁺...Cl (I), N⁺...SO₄²⁻...⁺N (II) і N⁺...PO₄³⁻...⁺N (III),

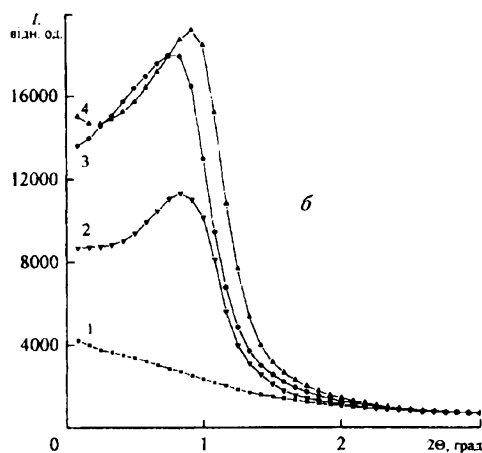
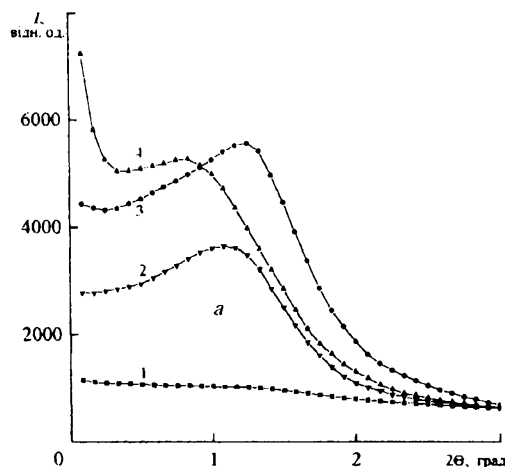


при цьому катіони (протоновані атоми азоту) в іонних групах II і III належать до різних жорстких блоків КПУ. Таким чином, при протонуванні третинних атомів азоту двох- і трьохфункціональними кислотами будуть утворюватись в іономерах центри фізичної іонної шивки жорстких блоків.

Аналіз кривих малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками ІКПУ (рисунк, а) показав, що зміна функціональності протонуючого агента суттєво впливає на їх структурну організацію на надмолекулярному рівні. Про це свідчить зміна прояву і кутового положення інтерференційного максимуму на кривих розсіювання цих КПУ. Так, зокрема, дуже низька інтенсивність малокутового розсіювання рентгенівських променів зразком поліуретану з третинним атомом азоту в жорстких блоках — неіономерним аналогом (ІКПУ-0) і відсутність інтерференційного максимуму на його кривій розсіювання (крива 1) свідчать про те, що в цьому поліуретанові асоціація жорстких блоків у домени практично не реалізується. Аналогічний структурний стан нами спостерігався і раніше при дослідженні структури поліуретану подібної хімічної будови з ІКПУ-0, при цьому припускалось, що це обумовлено знаходженням у боковому відгалуженні ланцюгу жорстких блоків (подовжувача ланцюгу) СН₃-груп, які виконують роль стеричної перешкоди для реалізації міжмолекулярних уретан-уретанових водневих зв'язків [5]. Останні, поряд з термодинамічною несумісністю гнучких та жорстких блоків у СПУ, є рушійною силою для асоціації жорстких блоків у домени.

Протонування третинних атомів азоту монофункціональною кислотою (HCl) і поява, таким чином, у поліуретановій системі іонних груп, а

відповідно і далекодіючих міжмолекулярних взаємодій за їх участю, викликає інтенсивний процес асоціації жорстких блоків у домени. На це вказує більш висока інтенсивність розсіювання і прояв інтерференційного максимуму ($2\theta_{\text{max}} \approx 67^\circ$) на кривій малокутового розсіювання рентгенівських променів зразком ІКПУ-1, порівняно з кривою розсіювання його неіономерного аналога.



Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів поліуретановими катіономерами: а — першого типу ($C_{\text{ж.б}} = 31\%$): 1 — ІКПУ-0; 2 — ІКПУ-1; 3 — ІКПУ-2; 4 — ІКПУ-3; б — другого типу ($C_{\text{ж.б}} = 51\%$): 1 — 2КПУ-0; 2 — 2КПУ-1; 3 — 2КПУ-2; 4 — 2КПУ-3.

Присутність інтерференційного максимуму на кривій розсіювання ІКПУ-1 є ознакою існування в його об'ємі просторової макроґратки, елементами якої є надмолекулярні утворення. Оскільки досліджувані нами поліуретанові системи аморфні, то елементами просторової макроґратки є асоціати жорстких блоків — домени. Великий період (L) просторової макроґратки жорстких

доменів ІКПУ-1, у відповідності з рівнянням Бреґґа ($L = n\lambda / 2\sin \theta_{\max}$), становить близько 8 нм.

У той же час, зміна типу іонних груп у КПУ, яка реалізується при протонуванні третинних атомів біфункціональною кислотою (H_2SO_4), обумовлює значно більший, ніж в ІКПУ-1, ступінь упорядкування жорстких блоків у доменах, наслідком чого є часткове зменшення розміру останніх, а відповідно і розміру утворюваної ними просторової макроґратки ($L \approx 7.0$ нм). Про існування такої зміни структурної організації в КПУ, при використанні H_2SO_4 в ролі протонуючого агента третинних атомів азоту, свідчить суттєве зростання інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразком ІКПУ-2 в області інтерференційного максимуму та переміщення його в кутову область $2\theta \approx 75^\circ$ (крива 3), в порівнянні з інтенсивністю та кутовим положенням максимуму на кривій розсіювання ІКПУ-1.

Виявлений процес збільшення упорядкованості в розміщенні жорстких блоків у доменах, який спостерігається по мірі зростання функціональності протонуючого агента, порушується, коли протонування третинних атомів азоту відбувається трьохфункціональною кислотою. Як свідчить зміна характеру малокутового розсіювання рентгенівських променів зразком ІКПУ-3, використання H_3PO_4 у ролі протонуючого агента викликає часткове розпушування (зростання дефектності) жорстких доменів та дисперсію їх розмірів, наслідком чого є збільшення міждоменної відстані в його об'ємі ($L \approx 10.2$ нм) у порівнянні з цими характеристиками доменної структури жорстких блоків поліуретанового катіомера, для одержання якого використовувалась біфункціональна кислота (ІКПУ-2). Така зміна характеру мікрогетерогенної структури КПУ при переході від двох- до трьохфункціонального протонуючого агента третинних атомів азоту може бути лише наслідком впливу просторової будови іонних груп III, при цьому під дією екстростатичної рівноваги в розташуванні їх катіонів (протонованих атомів азоту), які знаходяться в ланцюгу жорстких блоків, зростає дефектність жорстких доменів.

Оцінка таких параметрів гетерогенної структури досліджуваних КПУ, як ступеня сегрегації гнучких і жорстких блоків у КПУ (α_{cer}) [6] та ширини перехідного шару між жорсткими доменами і гнучкою матрицею (E) [7], показала, що залежність їх величини від функціональності протонуючого агента знаходиться у відповідності до зміни характеру малокутового розсіювання

рентгенівських променів при переході від неіономерного аналога до поліуретанових катіомерів. Так, зокрема, поліуретановий катіомер, для одержання якого використовувалась біфункціональна кислота, характеризується найбільш високим серед ІКПУ ступенем сегрегації гнучких і жорстких блоків і найменшою шириною перехідного шару між жорсткими доменами і гнучкою матрицею, тоді як поліуретан з третинним атомом азоту в ланцюгу жорстких блоків (неіономерний аналог) має найменшу величину α_{cer} і найбільше значення E (таблиця).

Збільшення довжини жорстких блоків у КПУ значно поглиблює процес асоціації жорстких блоків у домени як в неіономерному аналогові (2КПУ-0), так і в катіомерах, при цьому відбувається збільшення упорядкованості в розміщенні жорстких блоків у доменах і останніх в об'ємі 2КПУ, порівняно з відповідними іономерами першого типу. На це вказує значно вища, ніж в ІКПУ, інтенсивність малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками 2КПУ і більш виразний прояв інтерференційних максимумів на кривих розсіювання 2КПУ-1 — 2КПУ-3 (рисунок, б). Разом з тим, зміна інтенсивності і кутового положення інтерференційного максимуму на кривих розсіювання цих катіомерів, яка реалізується при переході від 2КПУ-1 до 2КПУ-2 і 2КПУ-3, а відповідно і зміна упорядкованості їх жорстких блоків у доменах і розміру утворюваної останніми просторової макроґратки (таблиця), має такий же характер, як і для ІКПУ.

Виявлена залежність ступеня досконалості доменної структури жорстких блоків у поліуретанових катіомерах від функціональності протонуючого агента (кислоти) третинних атомів азоту вказує на те, що зроблене нами припущення про можливий тип іонних груп і виконання

Параметри мікрогетерогенної структури поліуретанових катіомерів

Полімер	L , нм	$\langle \Delta\rho^2 \rangle \cdot 10^6$, (ел/нм ³) ²	α_{cer}^*	E^{**} , нм
ІКПУ-0	6.6	1.44	0.21	2.3
ІКПУ-1(HCl)	7.9	2.57	0.34	1.5
ІКПУ-2(H ₂ SO ₄)	7.0	4.26	0.48	0.8
ІКПУ-3(H ₃ PO ₄)	10.2	3.40	0.41	1.2
2КПУ-0	—	2.27	0.28	1.8
2КПУ-1(HCl)	10.5	4.38	0.52	1.6
2КПУ-2(H ₂ SO ₄)	9.6	7.00	0.75	1.2
2КПУ-3(H ₃ PO ₄)	11.2	5.98	0.69	1.3

* $\alpha_{cer} = \langle \Delta\rho^2 \rangle / \langle \Delta\rho_c^2 \rangle$ [6]; ** $E = \sigma \sqrt{12}$ [7].

іонними групами II і III функції центрів іонної (фізичної) зшивки є справедливим.

У відповідності до збільшення досконалості доменної структури жорстких блоків, при переході від ІКПУ до 2КПУ реалізується і зростання ступеня сегрегації гнучких і жорстких блоків, тоді як залежність величини $\alpha_{\text{сег}}$ і E від функціональності протонуючого агента в 2КПУ має аналогічний характер з ІКПУ (див. таблицю).

Таким чином, проведені дослідження показали, що ступінь досконалості доменної структури жорстких блоків у поліуретанових катиомерах визначається як довжиною їх жорстких блоків, так і будовою іонних груп, при цьому останній фактор є домінуючим.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние функциональности протонирующего агента (HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄) третичных атомов азота на формирование доменной структуры жестких блоков в полиуретановых катиомерах с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Установлено, что, независимо от содержания жестких блоков в иономерах (31 и 51 %), наибольшее упорядочение жестких блоков в доменах реализуется в случае протонизации третичных атомов азота бифункциональной кислотой. При последующем увеличении функциональности кислоты

(H₃PO₄) происходит увеличение размера жестких доменов с одновременным повышением уровня их дефектности, что является следствием влияния пространственного строения ионных групп на процесс доменообразования жестких блоков.

SUMMARY. The influence of a different functionalities of protonation agents (HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄) on structure formation of hard domains in the polyurethane cationomers was investigated by using small-angle X-ray scattering. It has been shown, that hard domains have the greatest ordering of hard blocks then, when tertiary atoms of nitrogen protonized by means bifunctional acid (H₂SO₄) irrespective of the contents hard blocks in the cationomers (31 and 51 %). The hard domains exhibit of a partial defective and increase of size, that is evidence of a spatial structure of ion's groups, with the subsequent increase functional of acid (H₃PO₄).

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1979.
2. Nierzwicki W., Rutkowska M. // Polym. Commun. -1986. -27, № 11. -P. 327—329.
3. Vilensky V. A., Kercha Y. Y., Lipatov Y. S. et al. // Angew. Macromolec. Chem. -1984. -126, № 1965. -S. 125—143.
4. Kratky O., Leopold H. // Die Makromolek. Chem. -1964. -75. -S. 69—74.
5. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 70—73.
6. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromol. Sci. Phys. Pt. B. -1974. -10, № 1. -P. 177—189.
7. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S. // J. Appl. Cryst. -1980. -13. -P. 34—45.

Інститут хімії високомолекулярних сполук,
НАН України, Київ

Надійшла 13.11.98

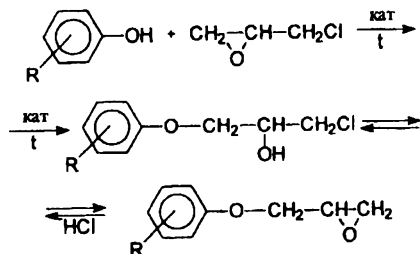
УДК 547:541.427

Е. Х. Аллабердиева, Е. Н. Швед, О. В. Логвинова, Е. В. Сошенко

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ С ЭПИХЛОРИДРИНОМ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА ПРИ 80 °С

Изучены кинетические характеристики реакции *m*-хлор- и *p*-нитрофенола с эпихлоридрином в диметилсульфоксиде. Установлено, что параллельно с реакцией фенолов с эпихлоридрином протекает полимеризация эпихлоридрина. Оценены константы скорости параллельных реакций.

Реакция фенолов с эпихлоридрином (ЭХГ) лежит в основе синтеза широко применяемых полимерных материалов — эпоксидных смол [1—5]. Известно [4], что реакция фенолов с ЭХГ протекает по схеме:



Предыдущие исследования реакции (I) проводились в условиях псевдопервого порядка по ЭХГ, когда ЭХГ являлся и реагентом, и растворителем [5]. Для всестороннего кинетического изучения реакции (I) представлялось необходимым исследовать данную реакцию в растворителе с целью получения количественных закономерностей процесса в условиях, когда концентрации реагирующих веществ имеют одинаковый порядок. Однако в среде диметилсульфоксида (ДМСО) наблюдаемые константы скорости уменьшались по ходу процесса. Кроме того, кривые, построенные в координатах x (концентрация продукта реакции)

© Е. Х. Аллабердиева, Е. Н. Швед, О. В. Логвинова, Е. В. Сошенко, 2000