

УДК 541(64+124.7)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ АМИНОГРУППАМИ

*Липатов Ю. С., Бойко В. П., Маслюк А. Ф.,
Березницкий Г. К., Грищенко В. К.*

Определены константы ионизации в водном и водно-спиртовом растворах концевых аминогрупп ряда уретансодержащих олигомерных соединений на основе олигооксиэтилен- и олигооксипропиленгликоловых блоков. Показано, что аминогруппы в этих соединениях ионизируются независимо друг от друга и константы ионизации не зависят от длины и природы олигоэфирного блока.

Ионсодержащие полимерные и олигомерные соединения широко используют в настоящее время во многих областях промышленности. Среди этого класса соединений особое место занимают полиуретановые ионсодержащие материалы, перспективность которых определяется сочетанием свойств иономеров со специфическими свойствами полиуретанов [1–3]. Полученные на их основе водные дисперсии находят применение в качестве покрытий и лаков с высокой адгезией к различным субстратам. Дальнейшим развитием иономерного направления является создание катионсодержащих полимеризационноспособных олигоуретанов, проявляющих способность к самоэмульгированию в водной среде и к отверждению под действием УФ-облучения [4]. Эти свойства катионсодержащих олигоуретанов позволяют создавать на их основе фотополимеризующиеся композиции, используемые для получения фотополимерных печатных форм.

Известно, что эмульгирующая способность ионсодержащих соединений определяется концентрацией ионных центров в молекуле и их сродством к растворителю [5]. Последнее характеризуется константами ионизации ионогенных групп. В связи с этим исследование ионизации олигомерных водных и водно-спиртовых растворов представляет значительный теоретический и практический интерес. Особенно интересным представляется исследование ионизации балаформных электролитов (имеющих две ионогенные группы на концах цепи) для выяснения взаимного влияния расположенных на значительном расстоянии одна от другой ионогенных групп [6].

Синтез ионсодержащих катионактивныхmono- и диаминных олигоуретанов проводили по реакции полиприсоединения стехиометрических количеств mono- и диизоцианатов с олигоэфиргликолями или аминами [7]. Для синтеза исследуемых соединений применяли следующие вещества: β -диэтиламиноэтанол (ДАЭ) (т. кип. 435 К, n_D^{20} 1,4407), 4-диэтиламинобутанол (ДАБ) (т. кип. 364 К/533 Па, n_D^{20} 1,4480), фенилизоцианат (т. кип. 438 К, n_D^{20} 1,5359), 2,4-толуилендиизоцианат (т. кип. 383 К/667 Па, n_D^{20} 1,5675), оксиэтилметакрилат (ОЭМ) (т. кип. 358–359 К/667 Па, n_D^{20} 1,4510), оксихлорпропилметакрилат (ОХПМ) (т. кип. 378 К/267 Па, n_D^{20} 1,4723), этиленгликоль (ЭГ) (т. кип. 365–366 К/1,73 кПа, n_D^{20} 1,4320), триэтиленгликоль (ТЭГ) (т. кип. 407 К/267 Па, n_D^{15} 1,4572).

Олигоэфиргликоли: олигооксиэтиленгликоли (ОЭГ) с $M=$ 1000, 1450, 5000 и олигооксипропиленгликоль (ОПГ) с $M=$ 2000 перед реакцией сушили в вакууме (133–400 Па) при температуре 373 К в течение 1 ч. Анализ концевых изоцианатных групп макродизоцианатов, полученных при взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата с олигоэфиргликолями, осуществляли по методике [8]. Синтез катионсодержащих олигоуретанов с концевыми метакрилоильными и аминными группами в одной цепи проводили при взаимодействии макродизоцианата со смесью ОЭМ (ОХПМ) : ДАЭ (ДАБ)=1:1 по методике [9].

Модельными соединениями служили ДАЭ и ДАБ, а также катионсодержащие

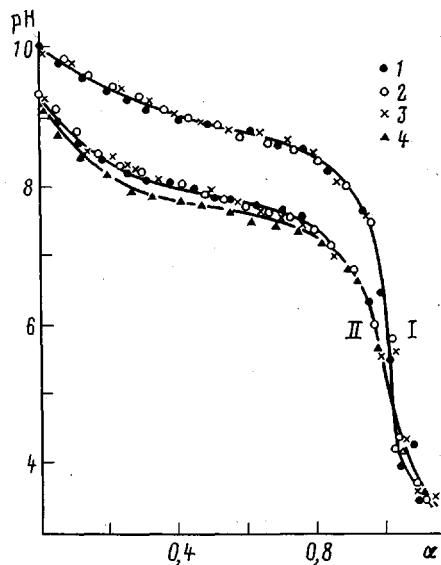
олигоуретаны на основе ЭГ и ТЭГ, являющиеся низкомолекулярными аналогами.

Титрование растворов аминов концентрацией 0,01 экв по аминогруппам проводили раствором 1 н. HCl при помощи микроширица в атмосфере азота при 298 К (что позволяло пренебречь поправкой на разбавление) с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов и иономера ЭВ-74. Калибровку прибора проводили по водным буферным растворам. Константы ионизации рассчитывали по методу Бугаевского [10]; погрешность определения рК не превышала 0,04. Поправки на активность и состав растворителя не вводили. Везде приведены константы кислотной ионизации рKa сопряженных с аминами кислот.

На рисунке приведены кривые потенциометрического титрования исследованных аминов в координатах pH – α , где α – степень нейтрализации, т. е. количество эквивалентов прибавленной кислоты на 1 эквивалент аминогрупп. Различные образцы мало отличаются между собой, что соответствует близости их кислотно-основных свойств. Кривые титрования водно-спиртовых растворов смещены к более низким значениям pH относительно кривых водных растворов ввиду ослабления протонизации аминогрупп при добавлении к воде этилового спирта, имеющего более основный характер, чем вода [11].

Исследование ионизации аминогрупп растворимых в воде олигомеров на основе ОЭГ различной ММ (таблица, образцы VII–IX) показало, что обе аминогруппы титруются одновременно и независимо одна от другой. Об этом свидетельствует величина $\Delta pK = pK_1 - pK_2$, близкая к теоретическому значению 0,6 для симметричных двухкислотных аминов (двухосновных кислот), в которых отсутствует электростатическое взаимодействие ионизируемых групп [12]. Это позволяет рассматривать растворы олигомерных диаминов как растворы мономерных аминов с удвоенной мольной концентрацией и рассчитать для них значения $pK_{\text{ mono}}$ констант ионизации аминогрупп, удобные для сравнения кислотно-основных свойств олигомеров с одной и двумя аминогруппами. Эти значения равны между собой, что свидетельствует о независимости протонизации аминогрупп от длины олигоэфирного блока олигуретана. Из этого следует, что аминогруппы в этих олигомерах расположены на таком расстоянии одна от другой, что передача электростатического влияния одной ионизированной группы на другую отсутствует. Действительно, молекулы ОЭГ в водном растворе находятся в заторможенной конформации [13], обусловленной структурными особенностями воды. По этой причине взаимодействие через растворитель концевых групп одной олигомерной цепи затруднено ввиду уменьшения возможности сближения групп. Передача влияния заряда через олигомерную цепь также отсутствует вследствие сильных электроноакцепторных свойств уретановых групп. Сравнение констант ионизации концевых аминогрупп олигомеров и аналогичного им по строению ДАЭ (I) показывает, что в олигомерах основные свойства аминогрупп на порядок слабее. Это объясняется индукционным влиянием на аминогруппу соседней уретановой группы.

Ионогенные олигуретаны с ОПГ-блоком ввиду их слабой растворимости в воде исследовали только в водно-этанольном растворе, содержащем 25 об. % воды. Наряду с ними в водно-спиртовом растворе были исследованы также олигуретаны с ОЭГ-блоком. Для них получены те же закономерности, что и в водном растворе, за исключением образца IX.



Зависимости pH раствора от степени нейтрализации α в водном (I) и водно-спиртовом (75 об. % этанола) II растворах: 1 – ОЭГ-1000, 2 – ОЭГ-1450, 3 – ОЭГ-5000, 4 – ОПГ-2000

Константы ионизации олигомерных аминов и некоторых модельных соединений

Образец	Вещество	ММ поли-эфирного блока	Вода				Вода : этиловый спирт = 25 : 75 об. %			
			pK ₁	pK ₂	ΔpK	pK _{МОНО}	pK ₁	pK ₂	ΔpK	pK _{МОНО}
I	(C ₂ H ₅) ₂ N-(CH ₂) ₂ OH	-	-	-	-	9,74	-	-	-	8,75
II	(C ₂ H ₅) ₂ -N-(CH ₂) ₄ OH	-	-	-	-	10,40	-	-	-	9,25
III	C ₆ H ₅ -NHCO-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	8,09
IV	(C ₂ H ₅) ₂ N-(CH ₂) ₂ -R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	-	-	8,26	7,52	0,74	-
V	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ЭГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	-	-	8,12	7,42	0,70	-
VI	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ТЭГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	-	-	8,15	7,51	0,64	7,82
VII	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1000	9,16	8,54	0,62	8,84	8,18	7,52	0,66	7,85
VIII	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	1450	9,16	8,53	0,63	8,84	8,18	7,54	0,64	7,86
IX	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	5000	9,20	8,56	0,64	8,87	8,33	7,49	0,84	-
X	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОПГ-R-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	2000	-	-	-	-	8,01	7,40	0,61	7,71
XI	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₄ -R-ОИГ'-R-(CH ₂) ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	2000	-	-	-	-	9,12	8,50	0,62	8,83
XII	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-(CH ₂) ₂ OOC-C=CH ₂	1450	-	-	-	-	-	-	-	8,04
XIII	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-CHCH ₂ OOC-C=CH ₂	1450	-	-	-	-	-	-	-	7,88
XIV	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -R-ОЭГ-R-CHCH ₂ OOC-C=CH ₂	1450	-	-	-	-	-	-	-	7,86
XV	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂ -CH(OH)-CH ₃ -(OCH ₂ CH ₂) _n -OCH-CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	600	-	-	-	-	8,98	8,32	0,66	8,65

Примечание. R — фрагмент 2,4-толуилендиизоцианата $\text{---}\overset{\text{---}}{\underset{\text{---}}{\text{---}}} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$

ЭГ — этиленгликоля $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$, ТЭГ — триэтilenгликоля $\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{---}$,

ОПГ — олигооксипропиленгликоля $\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---CH}_3$,

ОЭГ — олигооксиэтиленгликоля $\text{---(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---}$,

XII — соотношение ДАЭ : ОЭМ = 1 : 1; XIII — ДАЭ : ОХИМ = 3 : 5,

XIV — ДАЭ : ОХИМ = 1 : 1.

Более низкие по сравнению с водными растворами значения величины рК обусловлены более высокой основностью этанола по сравнению с водой. Как и в олигоуретанах с ОЭГ-блоком, диамины с ОПГ-блоком (образцы X, XI) имеют $\Delta pK \approx 0,6$. Значения рК диамина X, аналогичного по строению диаминам VII, VIII, отличаются для этих веществ незначительно (таблица), поэтому нет оснований утверждать, что природа олигоуретанового блока оказывает влияние на ионизацию аминогрупп.

Особо следует остановиться на константах ионизации аминогрупп в олигоуретане с наиболее длинной цепью ОЭГ (IX) в водно-спиртовом растворе. В этом случае $\Delta pK = 0,84$, что свидетельствует о взаимодействии аминогрупп в процессе ионизации. В водно-спиртовом растворе гибкость полиэфирного блока выше, чем в водном, вследствие разрушения специфической структуры воды. Значительная длина олигомерной цепи (свыше 100 мономерных звеньев) позволяет молекуле принимать в растворе конформации с достаточным для взаимного влияния приближением аминогрупп друг к другу. Это влияние вызвано не межмолекулярными взаимодействиями. Подтверждением этому служит тот факт, что величина ΔpK в разбавленных втрое водно-спиртовых растворах (IX) остается повышенной относительно теоретической для невзаимодействующих групп, несмотря на уменьшение концентрации аминогрупп. При этом объемная доля олигомера в растворе примерно равна объемной доле вещества (VIII), для которого повышенные значения ΔpK не обнаружены.

Для того чтобы оценить влияние индукционного эффекта уретановой группы на протонизацию аминогруппы, были определены рК ряда модельных аминов. Замена гидроксильной группы в ДАЭ (I) ($pK = 8,75$) на фенилуретановую группу (II) снижает основность амина до $pK = 8,09$. В диамине, полученном на основе 2,4-толуилендиизоцианата (IV), сила аминогрупп находится примерно на том же уровне, что и в образце (III), хотя в образце IV сказывается взаимное влияние аминогрупп. В диамине V на основе ЭГ константы ионизации близки к таковым в олигомерах, однако еще проявляется взаимодействие аминогрупп ($\Delta pK = 0,70$). Но уже в диамине VI, полученном из ТЭГ, константы ионизации концевых аминогрупп и ΔpK не отличаются от соответствующих величин в олигоуретанах, полученных на основе ОЭГ. Это позволяет заключить, что уретановые группы — весьма сильный барьер для электронных влияний ионогенных групп, так как в алифатических цепях взаимное влияние групп весьма заметно даже в гораздо более длинных цепях ($\Delta pK = 1,8$ для двухосновной кислоты с 22 метиленовыми звеньями в 80%-ном этаноле [14]). Следует отметить, что при удалении уретановой группы от аминогруппы ее влияние на протонизацию последней заметно ослабляется. Так, в образце XI, в котором аминогруппа отделена от уретановой группы четырьмя метиленовыми звеньями, $pK_{\text{моно}} = 8,83$ в отличие от $pK_{\text{моно}} = 7,71$ в образце X, где их разделяют два метиленовых звена. В низкомолекулярных аминах аналогичного строения (образцы II и I), в которых вместо уретановой группы находится гидроксильная группа, рК равны соответственно 9,25 и 8,75. Сравнение значений рК двух олигомерных диаминов на основе ОПГ, один из которых (образец X) содержит уретановые группы, а в другом (образец XV) они отсутствуют, показывает, что значения рК в образце XV почти на единицу выше. Отсутствие уретановых групп в образце XV обуславливает высокую электронную плотность на атомах азота концевых аминогрупп, способствующую удержанию протона.

В водно-спиртовых растворах также были определены константы ионизацииmonoаминов с двойной связью на конце цепи на основе ОЭГ, используемых в качестве основных компонентов фотополимеризующихся композиций (образцы XII–XIV). В воде эти вещества растворимы ограниченно, несмотря на наличие водорастворимого полиэфирного блока. При титровании их водных растворов титруется 25–40% от наличного количества аминогрупп. Возможно, это явление вызвано тем, что концевая метакрилоильная группа олигоуретана, обладая меньшей гидрофильностью по сравнению с аминогруппой, способствует ассоциации олигомерных молекул в агрегаты, в результате чего часть аминогрупп оказывается не-

доступной для протонизации. Прогревание этих образцов при 323 К в течение 6 ч приводит к частичному разрушению агрегатов и высвобождению части аминогрупп, так как после прогревания количество титруемых аминогрупп возрастает до 60–70 %. В водно-спиртовых растворах для образцов XIII и XIV получены значения рК, равные рК_{моно} аминогрупп диаминов VII и VIII, что подтверждает правильность сделанного ранее вывода о независимой ионизации аминогрупп в олигомерных диаминах. Для образца XII значение рК несколько выше, но не в такой степени, чтобы можно было говорить о существенном отличии.

Таким образом, из результатов работы следует, что ионизация аминогрупп в уретанодержащих олигомерных аминах определяется главным образом индукционным эффектом уретановой группы и практически не зависит от длины и природы исходного олигоэфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dieterich D., Koberle W., Witt H. Angew. Chemie, 1970, B. 82, № 2, S. 53.
2. Rembaum A. Advances Urethane Sci. and Technol. Wesport Conn., 1973, v. 2, p. 109.
3. Dieterich D. Angew. Makromolek. Chemie, 1981, B. 98, № 1568, S. 133.
4. Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф., Сопина И. М., Грищенко В. К., Березницкий Г. К., Керча С. Ф., Трифонов Н. Д., Сухов В. В., Антонов А. И. А. с. 895999 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 1, с. 117.
5. Черников А. Я., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 4, с. 913.
6. Mattice W. J., Skolnick J. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 863.
7. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
8. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
9. Маслюк А. Ф., Магдинац В. В., Рудько А. Р., Щепеткина Н. И., Спирин Ю. Л. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1969, вып. 6, с. 57.
10. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.–Л.: Химия, 1964. 180 с.
11. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
13. Kjellander R., Florin E. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1981, v. 77, № 9, p. 2053.
14. Dondon M.-Z. J. Chim. Phys., 1957, v. 54, № 4, p. 290.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.III.1983

STUDY OF IONIZATION OF URETHANE-CONTAINING OLIGOMERS WITH END AMINE GROUPS

*Lipatov Yu. S., Boiko V. P., Maslyuk A. F.,
Bereznitckii G. K., Grishchenko V. K*

Summary

The constants of ionization of end amine groups of some urethane-containing oligomer compounds on the basis of oligooxyethylene- and oligooxypropylene glycol blocks in aqueous and water-alcohol solutions have been determined. The independence of ionization of amine groups in these compounds is shown. The constants of ionization do not depend on the length and nature of oligoether block.