

УДК 541.64:539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ В КАТИОНСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОУРЕТАНАХ С РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДОЙ АНИОНА

Храновский В. А., Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф.,  
Яцимирская Т. С., Березницкий Г. К.

Методом ИК-спектроскопии изучены особенности образования сетки физических связей в катионсодержащих олигомаминоуретанах при переходе их от неионной формы к ионной. Показано, что происходит полное разрушение существующей сетки водородных связей между уретановыми группами с энергией 16 кДж/моль, формирование новой сетки ион-молекулярных водородных связей между уретановыми группами NH и анионом с энергией 20–23 кДж/моль с удвоением их количества. Энергия водородной связи больше при образовании солевого центра кватерназацией и мало зависит от химической природы аниона, а при протонизации практически не зависит от нее. Ион-молекулярная водородная связь в изученных системах предпочтительней, чем диполь-дипольное взаимодействие ионных центров.

Получение жидких водоэмульгируемых фотополимеризующихся композиций предполагает использование в качестве основного компонента катионсодержащего полимеризационноспособного олигоуретана (КПОУ) [1]. В олигомерной цепи КПОУ наряду с ненасыщенными (метакрилатными) и уретановыми группами имеются также и ионные центры.

Синтез КПОУ, получение на их основе фотополимеров и изучение их свойств является дальнейшим развитием как олигомерного, так и иономерного направления в химии полимерных композиционных материалов [2, 3]. Отличительной чертой КПОУ является высокая вязкость по сравнению со своим неионным аналогом — олигоуретанаминоакрилатом (ОУАА) и повышенные прочностные свойства иономерного полиуретанового материала на его основе.

Согласно известным структурным моделям катион- и анионсодержащих полимеров, определяющая роль в повышении физико-механических свойств отводится наличию физической сетки, образованной ион-ионными и ион-дипольными взаимодействиями [2]. Особенностью полиуретановых иономеров является наличие наряду с ионогенными центрами уретановых групп, способных к сильному взаимодействию посредством межмолекулярных водородных связей (ВС). Поэтому реальная структура полиуретановых иономеров, по-видимому, не отвечает известным моделям, поскольку возникновение физической сетки ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий может происходить на фоне уже существующей сетки ВС, т. е. введение в полиуретаны ионогенных групп должно сказываться определенным образом на структуре сетки ВС.

Так, на рис. 1 показано изменение ИК-спектра ОУАА в области валентных колебаний NH, чувствительных к ВС, по мере образования КПОУ кватерназацией третичного аминного атома азота с помощью CH<sub>3</sub>I. Четко наблюдается характерное для полиуретановых иономеров уширение полосы 3310 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{NH}}$ ) в низкочастотную область, что влечет за собой и смещение ее максимума в том же направлении.

Имеющиеся в литературе объяснения этого эффекта неоднозначны. В работе [3] низкочастотное смещение полосы  $\nu_{\text{NH}}$  связывается с усовер-

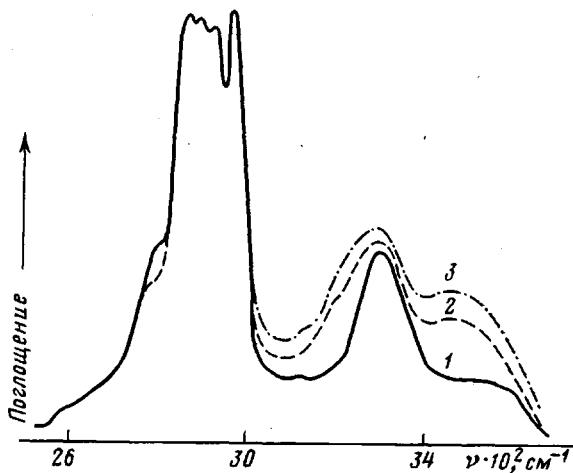
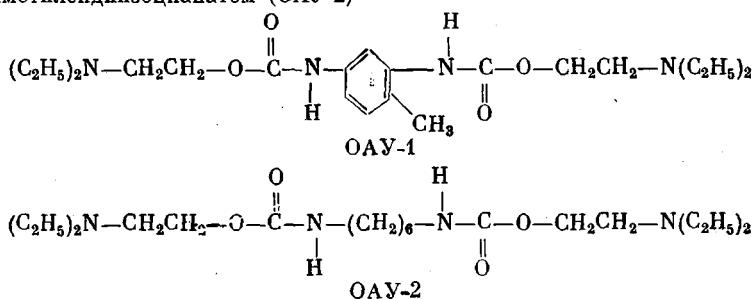


Рис. 1. ИК-спектр поглощения ОУАА (1) и КПОУ в процессе образования его обработкой тонкого слоя ОУАА на пластинке  $\text{CaF}_2$  парами  $\text{CH}_3\text{I}$  в течение 4 (2) и 8 мин (3)

шествованием структуры существующей в полиуретане сетки ВС, что должно сопровождаться упорядочением в надмолекулярных образованиях. Однако авторы работы [4] наблюдавшие спектральные эффекты связывают с появлением в системе ион-молекулярных ВС с участием аниона ионогенной группы и протона уретановой группировки, приводящих к перестройке сетки ВС и ухудшению условий для самоассоциации уретановых групп. При этом в работах, касающихся исследований полиуретановых иономеров, отсутствует какая-либо оценка энергии взаимодействия типа ион-ионных или ион-дипольных по сравнению с энергией ВС.

Цель настоящего исследования — выявление особенностей сетки физических связей в катионсодержащих полиуретановых материалах на модельных системах и количественная оценка энергетики появляющихся межмолекулярных взаимодействий с участием анионов различной химической природы.

Модельными объектами исследования служили олигоаминоуретаны, полученные по реакции  $\beta$ -диэтиламиноэтанола с 2,4-толуилендиизоцианатом (ОАУ-1) или 1,6-гексаметилендиизоцианатом (ОАУ-2)



Соотношение уретановых и аминных групп в цепи ОАУ равно 2:2, что необходимо для количественной оценки изменений в спектре, сопровождающихся перераспределением ВС. Различие в агрегатном состоянии модельных ОАУ (ОАУ-1 — аморфная вязкая жидкость, ОАУ-2 — кристаллическое вещество) позволило выяснить влияние ионогенных групп на способность к кристаллизации.

ИК-спектры снимали последовательно: тонкого слоя ОАУ-1, нанесенного на пластинку  $\text{CaF}_2$ , и этого же слоя, обработанного парами различных солеобразующих реагентов в условиях минимального содержания влаги. Необходимую толщину слоя кристаллизующегося ОАУ-2 получали предварительным растворением в этаноле и удалением спирта в вакууме.

На рис. 2 приведен ИК-спектр ОАУ-1 до (кривая 1) и после обработки (кривая 2) парами  $\text{CH}_3\text{I}$ . Характерные изменения в области деформационных и валентных колебаний СН алкильных радикалов у четвертичного атома азота [6] являются доказательством образования в системе катион-

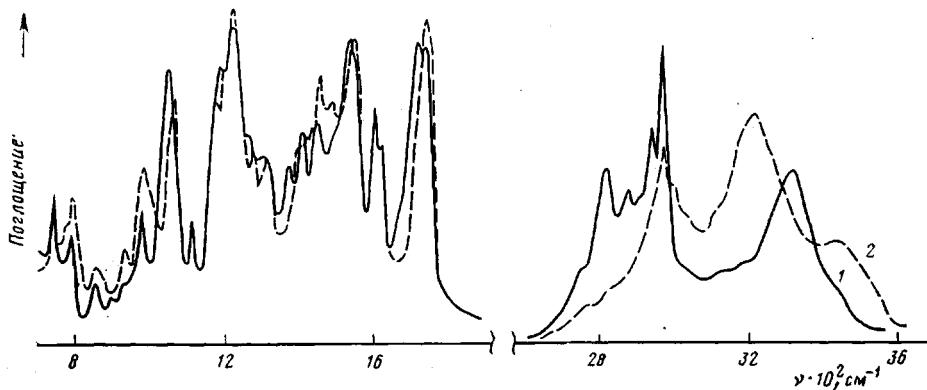
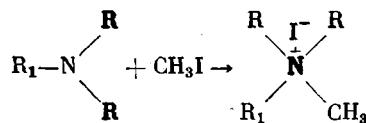


Рис. 2. ИК-спектр поглощения ОАУ-1 в неионной (1) и ионной (2) формах

ных групп по схеме



ИК-спектр ОАУ-1 (кривая 1) в области колебаний, чувствительных к ВС, является типичным для полиуретанов. Так, наличие широкой полосы  $3315 \text{ см}^{-1}$  (валентные  $\nu_{\text{NH}}$ ) указывает на участие всех уретановых групп NH в образовании ВС. Уретановые группы C=O не все участвуют в ВС, поскольку в качестве акцептора протона выступает алcoxильный кислород уретановой группы, что обуславливает наличие двух полос карбонильного поглощения:  $1710 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=O, связанных ВС) и  $1730 \text{ см}^{-1}$  (свободные от ВС группы C=O).

Как видно из рис. 2, переход от неионной формы ОАУ-1 (кривая 1) к ионной (кривая 2) сопровождается существенными изменениями ИК-спектра в области частот, чувствительных к ВС. Так, полоса  $\nu_{\text{NH}}$  смещается в низкочастотную область от  $3315$  к  $3220 \text{ см}^{-1}$  со значительным увеличением интенсивности. Появление широкой полосы с максимумом около  $3450 \text{ см}^{-1}$  вызвано поглощением влаги в процессе солеобразования. Одновременно наблюдается высвобождение всех карбонильных групп от ВС (смещение полосы  $1710$  к  $1730 \text{ см}^{-1}$ ). Этот экспериментальный факт указывает на то, что кватернизация ОАУ-1 приводит к разрушению существующей сетки ВС между уретановыми группами с образованием новой сетки ВС с участием уретановых групп NH и аниона ионного центра. Возможность образования ВС между галоид-анионом и группами OH или NH различных соединений показана в работах [4, 5, 7–9].

Причина реорганизации сетки ВС при солеобразовании ОАУ, по-видимому, заключается в том, что этому способствует образование энергетически более сильных ВС и в большем количестве. Действительно, согласно известной пропорциональности между энергией ВС и смещением частоты  $\nu_{\text{OH}}: -\Delta H_k \sim (\Delta\nu/\nu)^h$  [8] ( $\nu$  – частота невозмущенных колебаний,  $\Delta\nu$  – величина смещения при образовании ВС) и данных таблицы получаем, что энергия ВС между анионом ионного центра и уретановой группой в 1,33 раза больше по сравнению с энергией ВС в ассоциате уретан – уретан. Наблюдаемое усиление энергии ВС в иономерном олигууретане нами было показано и другим путем, используя известное положение, что энергия ВС линейно коррелирует с приращением корня квадратного из интегральной интенсивности полосы поглощения  $\nu_{\text{OH}}: -\Delta H_k \sim A^{1/2}$  [8]. Установлено, что интенсивность полосы  $\nu_{\text{NH}}$  при переходе от разбавленного раствора ОАУ-1 в  $\text{CCl}_4$  (отсутствие ВС) к массе (все группы NH участвуют в ВС) увеличивается в 15 раз. На основании этих данных и интенсивности полос  $3315$  и  $3220 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, толщина слоя ОАУ-1 до и после солеобразования выдержана постоянной) получаем величину усиления ВС в 1,4 раза, что в пределах ошибки близко к 1,33. Последнее в свою очередь вместе с фак-

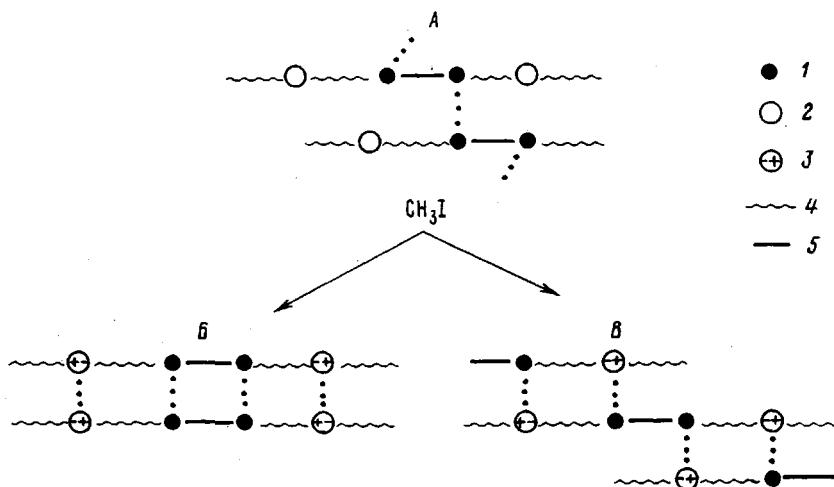


Рис. 3. Схема физической сетки взаимодействий в олигоаминоуретане до (A) и после кватернизации (B и B'). 1 – уретановая группа, 2 – третичный атом азота, 3 – ионная группа  $\text{N}^+\text{Hal}^-$ , 4 – углеводородная цепь, 5 – изоцианатный остаток

том полного высвобождения карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$  от ВС (перераспределение интенсивности полос  $\nu_{\text{C=O}}$  от 1710 к 1730  $\text{cm}^{-1}$ ) означает, что все уретановые группы образовали водородную связь с противоионом ( $\text{I}^-$ ).

Полученные экспериментальные данные позволяют представить схему сетки физических связей в полиуретановых иономерах, принципиально отличающуюся от известных представлений, описанных в литературе (рис. 3). Согласно схеме, приведенной в работе [3], наряду с существующей сеткой ВС (рис. 3, схема A) при переходе полиуретана в ионную форму возникает дополнительная сетка физических связей, обусловленная ион-ионными взаимодействиями (рис. 3, схема B). При этом указывается [3], что дополнительная сетка оказывает лишь общее ориентирующее влияние, располагая уретановые группы друг против друга и тем самым качественно улучшая существующую сетку ВС.

Однако в соответствии с экспериментом наблюдается полное разрушение ранее существующей сетки ВС в исследуемом ОАУ в процессе его кватернизации и формирование новой сетки ВС. Как видно из схемы B (рис. 3), в новой структуре физической сетки все уретановые группы взаимодействуют с катионными центрами посредством образования ион-молекулярных ВС между NH и анионом  $\text{I}^-$ . При этом образуются ВС большей энергии (в 1,3–1,4 раза), а количество их удваивается, т. е. сетка

**Положение полосы поглощения  $\nu_{\text{NH}}$  уретановой группы в ИК-спектре ОАУ после реакции солеобразования**

Солеобразующий реагент	$\nu_{\text{NH}}, \text{cm}^{-1}$	$(\Delta\nu/\nu)^{1/2}$	$\nu_{\text{NH}}, \text{cm}^{-1}$	$(\Delta\nu/\nu)^{1/2}$
	ОАУ-1		ОАУ-2	
$\text{CH}_3\text{I}$	3220	0,253	3265	0,237
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$	3215	0,256	3260	0,240
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	3200	0,264	3220	0,249
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3180	0,275	3220	0,260
$\text{HI}^*$	3250	0,235	—	—
$\text{HBr}$	3250	0,235	—	—
$\text{HCl}$	3250	0,235	—	—
$\text{HF}$	3255	0,232	—	—
$\text{HCOOH}$	3255	0,232	—	—
$\text{CH}_3\text{COOH}$	3250	0,235	—	—
Неионная форма ОАУ	3315	0,190	3340	0,186
Раствор ОАУ в $\text{CCl}_4$	3340	—	3460	—

\* Галоидводороды использовались в виде газов.

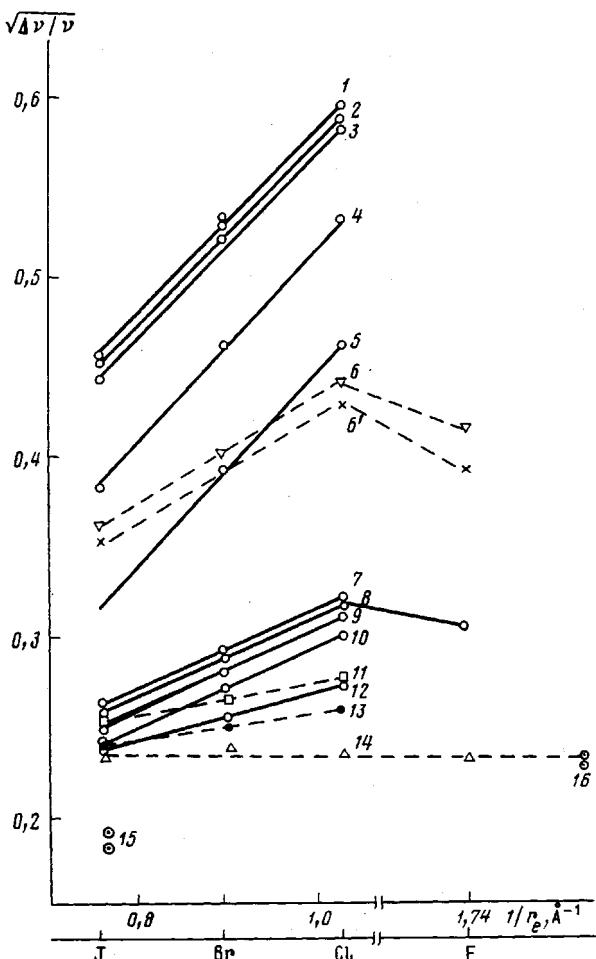


Рис. 4. Зависимость между  $(\Delta v/v)^{1/2}$  и обратной величиной атомного радиуса ( $1/r_e$ ) галогена в ряду комплексов: карбоновых кислот  $RCOOH$  и галогенидов тетрабутиламмония,  $R=CF_3$  (1),  $CCl_3$  (2),  $CCl_2H$  (3),  $CClH_2$  (4),  $CH_3$  (5) [8]; спиртов  $ROH$  и галогенидов тетраалкиламмония,  $R=CH_3$  (7),  $C_9H_{19}$  (8),  $(CH_3)_2CH$  (9),  $(CH_3)_3C$  (10);  $CH_3OH$  и галогенидов триалкиламмония (12) [7]; уретановых групп и галогенидов тетраалкиламмонийных или триалкиллипидаммонийных групп в ОАУ-1 (11), ОАУ-2 (13); уретановых групп с галогенидами триалкиламмонийных групп в ОАУ-1 (14); самоассоциата уретан-уретан (15); уретановой группы ОАУ-1 с анионом уксусной или муравьиной кислот (16). Зависимости 6 и 6' — соответственно средство к электрону для галогенов ( $840V\Delta v/v$  кДж/моль) и их электроотрицательность ( $7,2V\Delta v/v$ )

межмолекулярных взаимодействий в системе ОАУ-1 по ВС усиливается в 2,6–2,8 раза. На макросвойствах это отражается в том, что вязкость жидкости ОАУ-1 после кватернизации значительно повышается.

В работе [8] показана зависимость энергии ВС с участием галоид-анионов для системы  $RO-H \dots Hal^-$  в ряду галогенов. Поэтому представляло интерес выяснить влияние химической природы противоиона (аниона) на энергетический характер ВС, возникающих в рассматриваемых системах.

В таблице приведены результаты исследований с использованием различных солеобразующих реагентов. Степень солеобразования оценивалась по изменению спектра в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , а для случая protonизации и по появлению полос поглощения групп  $N^+H$  ниже  $2800 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку полоса  $\nu_{NH}$  некоторых солевых форм ОАУ обладала Фермирезонансной структурой, значения  $\nu_{NH}$  приведенные в таблице, соответствуют для таких случаев положению центра тяжести полосы. При вычислении величины  $(\Delta v/v)^{1/2}$ , прямо пропорциональной энергии ВС [8], в качестве невозмущенной частоты принималось положение полосы  $\nu_{NH}$ .

для разбавленных растворов в  $\text{CCl}_4$ . Зависимости между  $(\Delta v/v)^{1/2}$  и обратной величиной атомного радиуса галогена для комплексов различных протонодонорных соединений с галогенидами солей алкиламмония представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, величина эффекта усиления ВС растет с увеличением протонодонорной способности молекул  $\text{ROH}$  [7, 8]. Для уретановой группы эта способность сопоставима со спиртами. В ряду галогенов (кроме атома F, аномальное поведение которого в ряду галогенов изучено [10]) все зависимости, приведенные на рис. 4, носят линейный характер. Однако обращает внимание тот факт, что в пределах одного класса протонодонорных соединений зависимости в ряду галогенов параллельны (прямые 1–5, 7–10, 11 и 13). Следовательно, усиление энергии ВС в ряду  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ , по-видимому, не связано с протонодонорной способностью молекул  $\text{RA}-\text{H}$ , где А – атомы кислорода или азота. В противном случае наклон прямых 1–5, 7–10, 11 и 13 изменился бы симметрично с увеличением энергии ВС.

Наблюдаемое изменение энергии ВС в ряду галогенов определяется природой атомов галогенов. Сродство к электрону у галогенов и их электроотрицательность [11] линейно возрастают в ряду  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$  а для атома F уменьшаются (рис. 4 кривые 6 и 6'). Кстати, эта аномалия F скрывается и на энергии ВС (рис. 4, кривая 8).

Угол наклона прямых, выражающий чувствительность энергии ВС к природе галогена, наибольший для карбоновых кислот (прямые 1–5), меньше для спиртов (прямые 7–10). Что касается величины энергии ВС комплекса в системе ОАУ уретановая группа – галоиданион солевого центра, оказалось, что она мало зависит от природы галогена для случая кватернизации (прямые 11 и 13) и практически не зависит при протонизации ОАУ-1 (прямая 14). Можно полагать, что чувствительность энергии ВС к химической природе галогена определяется главным образом способностью к диссоциации связи А–Н. Следует отметить, что для рассматриваемого ряда: кислоты, спирты, первичные амиды  $\text{pK}_a$  растут [12].

Заметим, поскольку ОАУ-2 кристаллический, трудно было достичь большой степени солеобразования по механизму протонизации третичного атома азота, чтобы надежно определить смещение полосы  $v_{\text{NN}}$  уретановых групп. Однако была замечена потеря способности к кристаллизации при солеобразовании.

Важно, что энергия ВС комплекса спирта ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) с солями галогенидов тетраалкиламмония больше, чем триалкиламмония (рис. 4, прямые 8 и 12), а чувствительность величины  $(\Delta v/v)^{1/2}$  к природе галогена уменьшается для последнего случая. Аналогичное явление наблюдается и для комплекса уретановая группа – галоиданион катионного центра: энергия ВС больше в случае, если ионная группа получена кватернизацией (прямая 11) по сравнению с протонизацией (прямая 14). При этом сохраняется та же количественная разница и тот же угол между прямыми 8, 12 и 11, 14.

Образование ионного центра по механизму протонизации третичного атома азота в ОАУ-1 органическими кислотами, например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCOOH}$  (рис. 4, точки 16), приводит к такому же усилию ВС, что и протонизация галоидводородами. Это также подтверждает отсутствие заметной связи между ВС и геометрическими размерами противоиона.

Рассмотрим вопрос о роли диполь-дипольных взаимодействий ионных пар в повышении физико-механических свойств полиуретанов с ионогенными группами в сравнении с возникающей сеткой ион-молекулярных ВС.

Поскольку такие полиуретаны можно рассматривать как разбавленный раствор недиссоциированных ионных групп, следует остановиться на результатах работы [13], в которой исследовались растворы солей аммония в  $\text{CCl}_4$  и были обнаружены спектральные проявления диполь-дипольного взаимодействия молекул солей между собой. По температурным изменениям интенсивности полос определена энергия диссоциации диполь-дипольного димера галогенидов третичных солей аммония. Для

иодида, бромида и хлорида триоктиламмония получены величины 6, 16 и 20 кДж/моль.

Средняя величина коэффициента пропорциональности в общей парabolической зависимости между  $\Delta H$  и  $\Delta v/v$  для комплексов фенола с различными акцепторами протона и комплексов спиртов и карбоновых кислот с ацетонитрилом составляет 84 кДж/моль [14]. С учетом этой величины коэффициента пропорциональности согласно данным таблицы ВС между уретановыми группами исследованных ОАУ силой 16 кДж/моль при образовании ионных центров заменяются ион-молекулярными ВС между уретановыми и ионными группами с энергией 20–23 кДж/моль.

Как видим, величина диполь-дипольного взаимодействия между молекулами галогенидов триоктиламмония, которые являются моделями ионных центров ОАУ, только для хлорида сравнима с величиной ион-молекулярной ВС, для бромида меньше, а для иодида почти в 4 раза меньше. Поэтому неудивительно, что ион-молекулярная ВС оказалась предпочтительным типом взаимодействия в изученных ОАУ. В соответствии с этим находятся и результаты работы [15], в которой для аммониевых солей фенолсульфокислоты показано образование водородной связи  $\text{OH} \dots \text{O}_3\text{-S}$ , прочность которой  $\sim 25$  кДж/моль.

Таким образом, в полиуретанах, содержащих ионогенные группы в макроцепи, предпочтительным типом межмолекулярных взаимодействий является ион-молекулярная водородная связь, энергия которой выше энергии ВС уретан-уретановых ассоциатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф., Сопина И. М., Грищенко В. К., Березницкий Г. К., Керча С. Ф., Трифонов Н. Д. А. с. 895999 СССР // Б. И. 1982. № 1. С. 311.
- Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 21. Киев, 1977. С. 83.
- Dieterich D., Keberle W., Witt H. // Angew. Chemie. 1970. B. 82. № 2. S. 53.
- Лаптий С. В., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 8. С. 879.
- Buفالini J., Stern K. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 4362.
- Senden K. G. // Recueil trav. chim. 1965. V. 84. № 11. P. 1459.
- Липовский А. А., Демьянова Т. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. № 2. С. 239.
- Перелыгин И. С., Мельниченко В. Я., Афанасьев А. М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 3. С. 517.
- Allerhard A., Schleyer P. vor R. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 9. P. 1233.
- Храновский В. А. Дис ... канд. физ.-мат. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1972. 147 с.
- Быков Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. Т. 6. С. 1230.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 70.
- Рыльцев Е. В. Автореф. дис ... канд. физ.-мат. наук. Л., 1968. 11 с.
- Перелыгин И. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 4. С. 718.
- Калниньш К. К. Автореф. дис ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 44 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
18.XII.1985

#### INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CATION-CONTAINING OLIGOURETHANES FOR VARIOUS CHEMICAL NATURE OF ANION

Khranovskii V. A., Lipatov Yu. S., Maslyuk A. F.,  
Yatsimirskaya T. S., Bereznitskii G. K.

#### Summary

Features of formation of the network of physical bonds in cation-containing oligoaminourethanes in the course of their transition from the nonionic form to the ionic one have been studied. The total destruction of the existing network of hydrogen bonds between urethane groups of the 16 kJ/mol energy proceeds, the new network of ionic-molecular hydrogen bonds between urethane NH-groups and an anion having the 20-23 kJ/mol energy and twice the amount of bonds is formed. The energy of the hydrogen bond is higher for the case of formation of the salt centre by quaternization, slightly depends on the chemical nature of an anion and for protonization practically does not depend on it. The ionic-molecular hydrogen bond in systems under study is preferable comparing with dipole-dipole interaction of ionic centres.