

В. І. Штомпель, член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

## Особливості зміни структурної організації поліуретанового катіономеру при його модифікації солями Cu(II) та Fe(III)

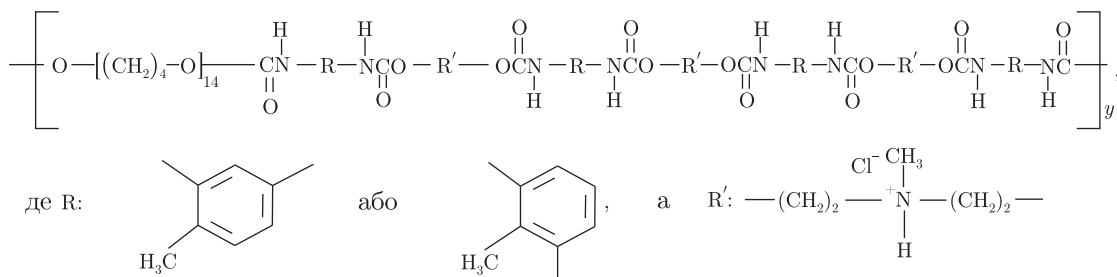
*By using x-ray structural analysis, the modifying action of the salts of transition metals (CuCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>) on the structure formation of a polyurethane cationomer is investigated. It is established that the salt of Cu promotes an increase of the perfection of the microphase structure of the polymer, while the salt of Fe causes its destruction. The conclusion about the formation of donor-acceptor coordination centers with the participation of urethane groups and cations metals (Cu<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup>) in the intermolecular space of hard blocks of polyurethane cationomers is made.*

Відомо, що температурна поведінка та фізико-механічні властивості уретановмісних полімерів (УП) визначаються рівнем досконалості їх мікрофазової структури: асоціатив жорстких блоків (жорстких доменів) та мікрообластей, збагачених олігоетерними або олігоестерними гнучкими блоками [1]. Асоціація жорстких блоків у домени в об'ємі УП первинно зумовлена існуванням міжмолекулярних водневих зв'язків за участю полярних груп жорстких блоків [2]. Значною мірою формуванню жорстких доменів сприяє введення іонних груп (ІГ) у жорсткі блоки УП внаслідок існування між ними довгодіючих кулонівських взаємодій [2, 3]. Іоновмісні поліуретани (поліуретанові аніономері, катіономері або цвітер-іономері) здатні вільно диспергувати, або розчинятися, у воді [4], що розширює область їх практичного використання.

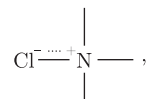
Раніше на прикладі поліуретаноацилсемікарбазиду нами було показано, що одним з чинників, здатним ефективно впливати на формування рівня досконалості мікрофазової структури та зростання показників фізико-механічних властивостей УП, є введення до об'єму цих полімерів солі FeCl<sub>3</sub>, катіони якої (Fe<sup>3+</sup>) утворюють з полярними групами жорстких блоків координаційні центри (КЦ) донорно-акцепторного типу за участю катіонів металу та полярних груп УП (макроліганду) [5].

У зв'язку з цим нами досліджувався вплив модифікуючої дії солей перехідних металів різної валентності — CuCl<sub>2</sub> або FeCl<sub>3</sub> на формування мікрофазової структури поліуретанового катіономеру (КПУ) з іонними групами в жорстких блоках.

У ході досліджень використовували водорозчинний при температурі (20 ± 2)°С КПУ, хімічну будову якого можна зобразити у вигляді:



КПУ синтезували за преполімерним способом у суміші диметилформаміду (ДМФА) — метилетилкетону (1 : 1). Вихідний КПУ синтезували з олігоокситетраметиленгліколю (ОТМГ) з ММ = 1030, 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та N-метилдіетаноламіну (МДЕА), які брали в молярному співвідношенні 1 : 4 : 3 відповідно. Після закінчення процесу уретаноутворення третинні аміногрупи у МДЕА фрагментах жорстких блоків протонували соляною кислотою (1,1 моль HCl на 1 моль МДЕА), внаслідок чого в жорсткі блоки КПУ вводили іонні групи типу



доказом існування яких стала повна розчинність даного УП у воді [3].

Модифікацію КПУ хлоридами перехідних металів —  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{FeCl}_3$  (безводна сіль) виконували шляхом попереднього розчинення солі металу в водно-диметилформамідній суміші (1 : 1) з подальшим введенням її (у заданій кількості) у водний розчин катіономеру. Кількість хлориду металу становила від 0 до 1 моль у розрахунку на 1 моль діізоціанатних фрагментів КПУ. Тип катіонів металу ( $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ ) та кількість ( $x$ ) введеної у катіономер солі знайшли відображення в позначенні отриманих композитів КПУ- $x\text{Cu}$  або КПУ- $x\text{Fe}$ .

Отримані системи типу КПУ — хлорид металу досліджували у вигляді плівок, сформованих на скляній пластині з подальшим їх висушуванням спочатку на повітрі ( $t = 60^\circ\text{C}$ ) протягом 2 діб, а потім у вакуумі ( $t = 70^\circ\text{C}$ ) до постійної маси.

Характер близького упорядкування фрагментів макроланцюгів модифікованого КПУ солями міді та заліза вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано методом Дебая—Шеррера (на проходження первинного рентгенівського пучка через зразок композита).

Мікрогетерогенний стан структури композитів КПУ- $x\text{Cu}$  та КПУ- $x\text{Fe}$  досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою відповідної камери КРМ-1 з колімацією рентгенівського променя методом Краткі, при цьому геометричні параметри колімаційної системи відповідали умовам для нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [6]. Експериментальні профілі інтенсивності розсіювання рентгенівських променів нормували на величину фактора послаблення енергії первинного пучка випромінювання зразками композитів та на досліджуваній об'єм полімерів. Процедуру внесення колімаційної поправки в нормовані профілі інтенсивності виконували за методом Шмідта [7].

Усі рентгенографічні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром. Температура досліджень —  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

При зіставленні наведених на рис. 1 і 2 профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів КПУ, модифікованого солями  $\text{CuCl}_2$  й  $\text{FeCl}_3$ , слід зазначити, що солі мають різний вплив на його мікрофазову структуру. Так, як свідчить прояв чіткого інтерференційного максимуму ( $q_m = 0,67 \text{ nm}^{-1}$ ) на профілі інтенсивності КПУ-0 — вихідного КПУ (див. рис. 1, крива 1), в об'ємі цього полімеру існує чітка періодичність у просторовому розташуванні мікрообластей, що відрізняються значенням електронної густини, тобто жорстких доменів та мікрообластей, збагачених гнучкими блоками (гнучких доменів). Період ( $D$ ) чергування в просторі жорстких та гнучких доменів (середня відстань

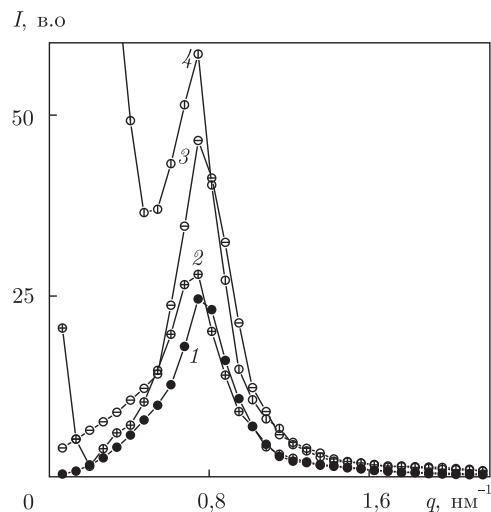


Рис. 1. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками КПУ, модифікованого різною кількістю солі  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (у розрахунку на 1,0 моль діізоціанатних фрагментів): 0 (1); 0,25 (2); 0,50 (3); 1,0 моль (4)

між центрами найближчих однойменних доменів), відповідно до рівняння Брегга ( $D = 2\pi/q_m$ , де  $q_m$  — положення інтерференційного максимуму на профілі розсіювання — в координатах  $I = f(q)$ , при цьому  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  — скалярна величина одиничного вектора у просторі зворотної ґратки), становить 9,3 нм. Тобто вихідний КПУ має добре сформовану мікрофазову структуру, що, як було раніше показано в [3], є наслідком існування в його об'ємі довгодіючих кулонівських взаємодій між іонними групами.

Разом з тим введення 0,25 моль  $\text{CuCl}_2$  в об'єм КПУ-0 приводить до незначного зростання як періоду чергування жорстких та гнучких доменів  $D$  (табл. 1), так і контрасту електронної густини ( $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , де  $\rho$ ,  $\langle\rho\rangle$  — локальне та середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазової системи) між ними, що є ознакою збільшення упорядкованості жорстких блоків у об'ємі однойменних доменів. На це вказує зміна положення ( $q_m$ ) та інтенсивності прояву інтерференційного максимуму на профілі зразка КПУ-0,25 Cu, порівняно з відповідними характеристиками профілю інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів КПУ-0. Введення більш високих концентрацій солі Cu ( $x = 0,5-1,0$ ) в об'єм поліуретанового катиономеру викликає лише послідовне зростання контрасту електронної густини між жорсткими та гнучкими доменами, досягаючи макси-

Таблиця 1. Параметри мікрогетерогенної структури КПУ, модифікованого солями Cu(II) й Fe(III)

Полімер	$D$ , нм	$Q$ , в. о.	$l_p$ , нм
КПУ-0	9,3	3,8	5,5
КПУ-0,25 Cu	9,7	4,1	6,4
КПУ-0,50 Cu	9,7	7,5	7,0
КПУ-1,0 Cu	9,7	9,8	10,7
КПУ-0,25 Fe	11,8	3,8	5,2
КПУ-0,50 Fe	11,8	3,7	6,3
КПУ-0,67 Fe	~ 13	3,4	9,6
КПУ-1,0 Fe	—	3,5	10,0

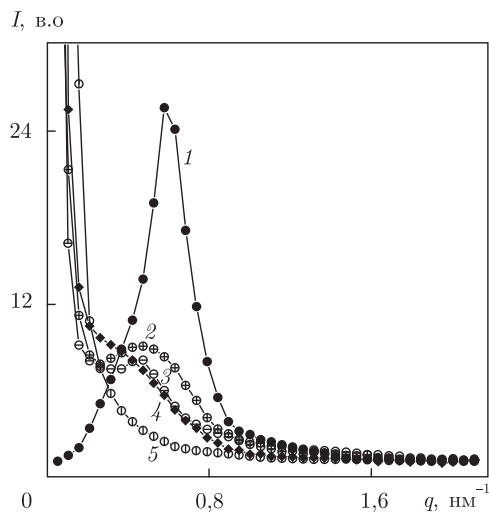


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками КПУ, модифікованого різною кількістю солі  $\text{FeCl}_3$  (у розрахунку на 1,0 моль діізоціанатних фрагментів): 0 (1); 0,25 (2); 0,50 (3); 0,67 (4); 1,0 моль (5)

мального значення для композита КПУ-1,0  $\text{Cu}$ , тоді як величина  $D$  залишається незмінною відносно до КПУ-0,25  $\text{Cu}$ . Про це свідчить зростання інтенсивності прояву інтерференційного максимуму без зміни його положення на профілях композитів КПУ-0,5  $\text{Cu}$  та КПУ-1,0  $\text{Cu}$  (див. рис. 1).

Зовсім інший характер впливу на морфологію матричного поліуретанового катіономеру спостерігається при введенні в його об'єм хлориду заліза. Введення та послідовне зростання кількості  $\text{FeCl}_3$  в об'ємі КПУ зумовлює зменшення контрасту електронної густини між жорсткими та гнучкими доменами одночасно зі збільшенням відстані  $D$  між однотипними доменами (див. табл. 1; рис. 2). Разом з тим при збільшенні вмісту солі від 0,25 до 0,67 моль має місце уповільнення темпу зменшення інтенсивності інтерференційного максимуму та послідовне зміщення його в область менших значень  $q$  ( $q_m$  зменшується з 0,6 до 0,47  $\text{nm}^{-1}$ ), що вказує на поступове зростання міждоменної відстані  $D$  (з 10,5 до 13,4  $\text{nm}$ ) і, відповідно, розміру жорстких доменів. Періодичність просторового розташування жорстких та гнучких доменів повністю зникла в композиті КПУ-1,0  $\text{Fe}$ . Про це свідчить відсутність прояву інтерференційного максимуму на кривій 5.

Для напівкількісної оцінки рівня гетерогенності структури зразків КПУ, модифікованого солями  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$ , розраховували значення їх інваріанта Породи  $Q$  [8]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq,$$

величина якого є незалежною (інваріантною) відносно форми мікрообластей гетерогенності та пропорційною середньоквадратичному значенню флуктуації електронної густини ( $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ ) в об'ємі псевдодвофазових систем. Розрахунками доведено (див. табл. 1), що при послідовному зростанні вмісту солі  $\text{CuCl}_2$  в об'ємі КПУ рівень гетерогенності структури поступово зростає, тоді як при модифікації сіллю  $\text{FeCl}_3$  величина  $Q$  залишається практично незмінною.

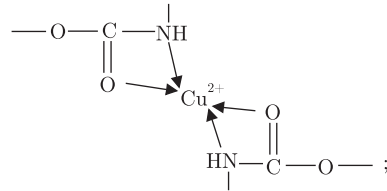
При визначенні характеристичного розміру мікрообластей гетерогенності  $l_p$  (діапазону гетерогенності [9]), який безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром ( $\langle l_1 \rangle$ ,  $\langle l_2 \rangle$ ) різних за величиною локальної електронної густини мікрообластей гетерогенності, об'ємна частка яких у псевдодвофазовій системі є  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  ( $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ) [10]:

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle = \phi_1 \langle l_2 \rangle,$$

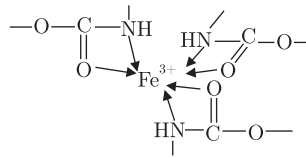
встановлено, що зі збільшенням вмісту солі  $\text{CuCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$  в об'ємі КПУ розмір мікрообластей гетерогенності (з більшим значенням електронної густини) послідовно зростає практично вдвічі (КПУ-1,0 Cu й КПУ-1,0 Fe) порівняно з величиною  $l_p$  жорстких доменів у зразку КПУ-0 (див. табл. 1).

На підставі виявлених вище змін мікрофазової структури КПУ, викликаних присутністю в його об'ємі хлоридів міді або заліза, зроблено висновок, що в обох випадках у міжмолекулярному просторі жорстких блоків КПУ утворюються координаційні центри, які відрізняються просторовою будовою:

за участю катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  і двох полярних (уретанових) груп різних жорстких блоків утворюються координаційні центри, які сприяють асоціації жорстких блоків у домени:



за участю катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  і трьох уретанових груп, які належать до різних жорстких блоків, утворюються зіркоподібні координаційні центри, що частково дистанціонують жорсткі блоки, наслідком чого є зростання розміру жорстких доменів і відстані  $D$  між ними, а при досягненні в КПУ критичної концентрації солі  $\text{FeCl}_3$  (1 моль) — координаційні центри цього типу призводять до повної деструкції мікрофазової структури матричного КПУ:



Доказом існування полімер-металічних координаційних центрів у об'ємі КПУ є прояв на ширококутових рентгенівських дифрактограмах (рис. 3), поряд з основним дифракційним максимумом дифузного типу з кутовим положенням ( $2\theta_m$ ) близько  $20^\circ$ , який вказує на близький порядок при трансляції у просторі фрагментів макроланцюгів поліуретанового катіономеру, вторинного дифракційного максимуму дифузного типу при  $2\theta_m \approx 10,7^\circ$  (у випадку солі  $\text{Cu(II)}$ ) і  $2\theta_m \approx 11,5^\circ$  (при модифікації КПУ сіллю  $\text{Fe(III)}$ ). Даний дифракційний максимум свідчить про існування в об'ємі КПУ іншого типу близького упорядкування у взаємному розташуванні фрагментів макроланцюгів, середня відстань між якими, згідно з рівнянням Брегга ( $d = \lambda/2/\sin \theta$ ), становить 0,87 нм (у випадку  $\text{CuCl}_2$ ) і 0,75 нм (при модифікації КПУ сіллю  $\text{FeCl}_3$ ), тоді як основна кількість макроланцюгів знаходиться на відстані  $d \approx 0,44$  нм, як і в об'ємі чистого поліуретанового катіономеру.

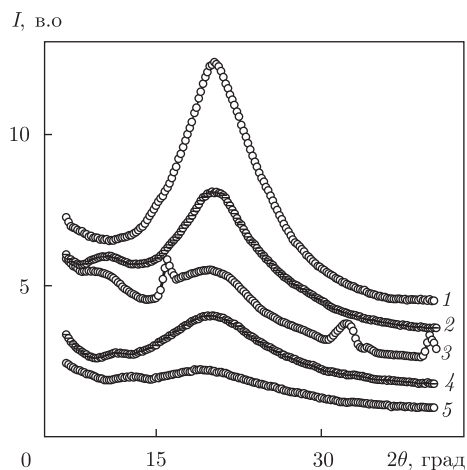


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного КПУ (1) та модифікованого різною кількістю солей  $\text{CuCl}_2$  (2, 3) й  $\text{FeCl}_3$  (4, 5): 0,5 (2, 4) й 1,0 моль (3, 5)

Таким чином, проведені дослідження показали, що введення солі  $\text{Cu(II)}$  у об'єм КПУ сприяє зростанню рівня досконалості мікрофазової структури полімеру, тоді як сіль  $\text{Fe(III)}$  викликає її руйнування. На підставі цього зроблено висновок про утворення у міжмолекулярному просторі жорстких блоків катиономеру донорно-акцепторних координаційних центрів різної просторової будови за участю уретанових груп та катіонів металу ( $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ ).

1. Koberstein J. T., Stein R. S. Small-angle x-ray scattering studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Educ.* – 1983. – **21**, No 8. – P. 1439–1472.
2. Штомпель В. І., Керча Ю. Ю. Вплив будови подовжувача ланцюгу жорстких блоків на їх доменотворення у сегментованих поліуретанах // *Укр. хим. журн.* – 1997. – **63**, № 11. – С. 53–56.
3. Штомпель В. І., Керча Ю. Ю., Лебедев О. Ф., Рябов С. В. Роль функціональності протонуючого агента в формуванні доменної структури жорстких блоків поліуретанових катиономерів // Там же. – 2000. – **66**, № 6. – С. 118–121.
4. Diterich D., Keberle W., Witt H. Polyurethane-Ionomere, eine neue Klasse von Sequenzpolymeren // *Angew. Chem.* – 1970. – В. 82, No 2. – S. 53–90.
5. Робота Л. П., Греков А. П., Штомпель В. И. и др. Надмолекулярная структура полиуретанацилсикарбазидов, модифицированных хлоридом железа // *Укр. хим. журн.* – 1998. – **64**, № 9. – С. 68–72.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
7. Schmidt P. W., Hight R. J. Slit height corrections in small angle x-ray scattering // *Acta crystallogr.* – 1960. – **13**, No 1. – P. 480–483.
8. Porod G. General theory // *Small-angle x-ray scattering* / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. press, 1982. – P. 17–51.
9. Guinier A., Fournier G. *Small-angle scattering of x-rays.* – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955. – 268 p.
10. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // *Kolloid-Z. + Z. Polym.* – 1971. – В. 247. – S. 835–843.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.01.2008