

PIANKI POLIURETANOWE Z PIERŚCIENIEM 1,3,5-TRIAZYNOWYM I ATOMAMI KRZEMU

Ewelina CHMIEL, Marzena BARCIKOWSKA, Jacek LUBCZAK

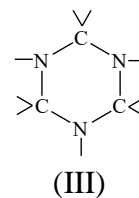
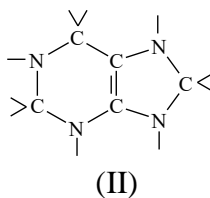
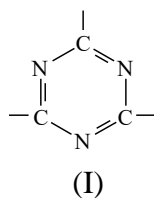
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, jml@prz.edu.pl

Streszczenie: W wyniku zmieszania oligoeteroli z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu uzyskano polioli nadający się do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej. Zbadano właściwości fizyczne i użytkowe otrzymanej pianki: gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów, współczynnik przewodzenia ciepła, odporność termiczną i właściwości ogniowe. Stwierdzono, że charakteryzuje się ona zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i odpornością termiczną w stosunku do klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych oraz zmniejszoną szybkością palenia. Podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze 150-200°C następuje wzrost jej wytrzymałości na ściskanie. Pianka poddana ekspozycji w temperaturze 150°C w ciągu miesiąca staje się samogasnąca, a wygrzewana w temperaturze 175°C - niepalna.

Słowa kluczowe: oligoeterol z pierścieniem 1,3,5-triazyny, oligoeterol z atomami krzemu, spienianie, właściwości pianki, termoodporność, palność

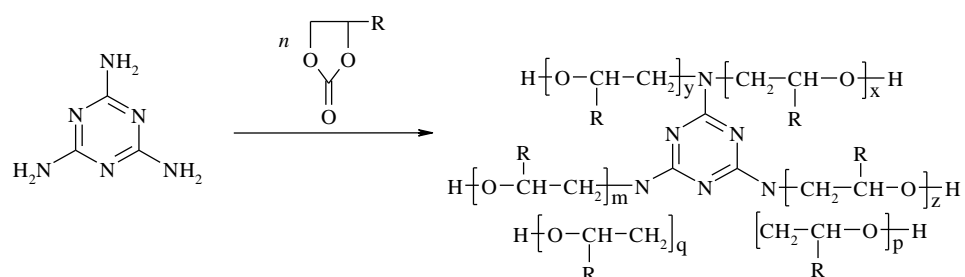
1. Wprowadzenie

Klasyczne pianki poliuretanowe mimo wielu korzystnych właściwości użytkowych sprawiających, że znajdują one zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki i przemysłu charakteryzują się małą odpornością termiczną i są palne. W celu poprawy ich odporności termicznej stosuje się jako składniki wodorotlenowe oligoeterole z wbudowanym pierścieniem termoodpornym, np. 1,3,5-triazynowym (I), purynowym (II) lub perhydro-1,3,5-triazynowym (III) [1].



Poliuretany otrzymane na bazie takich oligoeteroli mogą być wykorzystywane w pracy ciągłej w temperaturze 140–150 °C; wykazują także chwilową odporność nawet do temperatury 800 °C [2]. Skutecznym sposobem zmniejszania palności pianek poliuretanowych jest wprowadzanie do struktury pianki lub oligoeterolu, z którego ma być otrzymana pianka, atomów fosforu, chloru, bromu lub krzemu, pełniących rolę uniepalniaczy [3–5]. Powodują one również zmianę niektórych innych właściwości pianki, np. wytrzymałości mechanicznej, chłonności wody, palności itp. Wyróżnia się metody addytywne i reaktywne zmniejszania palności pianek. Metoda addytywna polega na dodaniu do kompozycji spienianej substancji zmniejszającej palność pianki, metoda reaktywna – na wbudowaniu określonych atomów w strukturę oligoeterolu wykorzystywanego do produkcji pianek.

Pianki o zwiększonej odporności termicznej można uzyskać stosując do reakcji z wielofunkcyjnymi izocyjanianami oligoeterol otrzymywany w prosty sposób w reakcjach węglanów alkilenowych, a szczególnie węglanu propylenu (WP), z tanim i łatwo dostępnym surowcem, jakim jest melamina (Mel). Reakcje melaminy z węglanem propylenu zostały opisane w pracy [6]. Prowadzi się je w temperaturze 175–180°C w ciągu 8 godzin, przy wyjściowym stosunku molowym Mel : WP = 1 : 20:

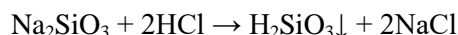


Pianki otrzymywane na bazie oligoeterolu syntetyzowanego z melaminy i węglanu propylenu charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu do klasycznych pianek poliuretanowych; niektóre z nich wytrzymują działanie temperatury 200 °C.

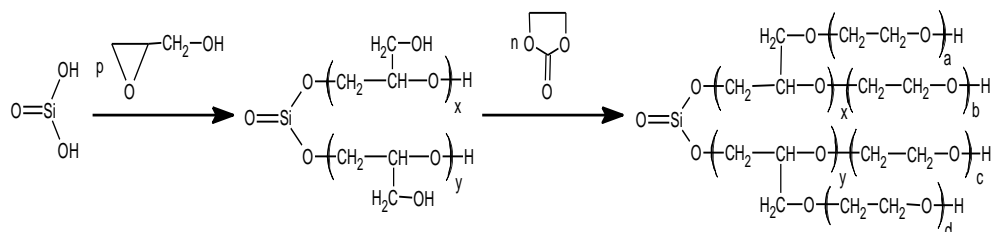
Jednym z pierwiastków poprawiających wytrzymałość mechaniczną pianek poliuretanowych, a także zmniejszających ich palność jest krzem. W literaturze znajduje się niewiele informacji na temat syntezy oligoeteroli z atomami krzemu. Częściej spotyka się informacje dotyczące wprowadzania do pianek poliuretanowych metodą addytywną atomów krzemu zawartych w związkach chemicznych [7-10]. Syntezę oligoeterolu z atomami krzemu opisano w pracy [11]. Oligoeterol taki otrzymywano z wykorzystaniem triolu o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{OH})_3$ uzyskanego z udziałem tlenku propylenu. Mieszano go z izocyjanianem izoforonu w stosunku molowym 1 : 3,05 w obecności dilaurynianu

dibutylocyny i ogrzewano w temperaturze 100°C otrzymując produkt zakończony grupami izocyjanianowymi. Następnie blokowano je za pomocą 3-aminopropylotrietoksyilanu i ogrzewano do temperatury 60°C. Otrzymany produkt poddawano hydrolizie w roztworze wodno-alkoholowym przy pH = 5–6 uzyskując polimer używany jako środek zapobiegający filcowaniu wełny.

Autorzy niniejszej pracy zaproponowali otrzymywanie oligoeterolu z atomami krzemu z wykorzystaniem taniego i łatwo dostępnego surowca, jakim jest kwas metakrzemowy [12], otrzymywanego przez wytrącenie kwasem solnym ze szkła wodnego:



Kwas metakrzemowy jest związkiem mało reaktywnym, nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, dlatego w celu przeprowadzenia reakcji hydroksyalkilowania podjęto próby wykorzystania glicydolu, który rozтворяł trudno rozpuszczalne azocykle, np. kwas moczowy [13]. Kwas metakrzemowy ogrzewany z 4-molowym nadmiarem glicydolu w temperaturze 180°C przez co najmniej 1,5 godziny rozтворя się tworząc estry hydroksyalkilowe. Reakcja przebiega ze znacznym efektem egzotermicznym występującym w temperaturze 120 °C i podwyższającym temperaturę mieszaniny do 177 °C. Produkt uzyskany w ten sposób ma postać ciekłej żywicy. W warunkach reakcji kwas metakrzemowy ulega częściowej polimeryzacji dając stały osad poli(kwasu krzemowego). Po zmieszaniu żywicy z węglanem etyleny w stosunku molowym 1 : 3 uzyskuje się ciekły oligoeterol o słomkowej barwie nadal zawierający koloidalny osad poli(kwasu krzemowego). Reakcja przebiega według schematu:



gdzie: $x + y = p$ i $a + b + c + d = n$

Pianki poliuretanowe otrzymane ze wspomnianego oligoeterolu charakteryzują się zespołem właściwości podobnych do właściwości klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych, przewyższają je natomiast odpornością termiczną i wytrzymałością mechaniczną. Wytrzymują one długotrwałe działanie temperatury 175°C, a po ekspozycji w podwyższonej temperaturze wykazują znacznie większą wytrzymałość na ściskanie niż przed ekspozycją. Pianka otrzymana przy zawartości wody wynoszącej 4% w stosunku do masy

oligoeterolu jest samogasnąca. Pianki poddane ekspozycji temperaturowej wyraźnie zmniejszają swoją palność; palą się tylko po przyłożeniu płomienia, a po jego usunięciu natychmiast gasną, co jest ich korzystną cechą użytkową.

W niniejszej pracy otrzymano piankę poliuretanową z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu, z wykorzystaniem mieszaniny oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węgla propylenu oraz kwasu metakrzemowego, glicydotu i węgla etylenu. Celem pracy było uzyskanie pianki łączącej w sobie cechy dużej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej.

2. Część doświadczalna

2.1. Syntezy

Oligoeterol z pierścieniem 1,3,5-triazynowym otrzymano przy wyjściowym stosunku molowym Mel : WP = 1 : 20 wg przepisu podanego w pracy [6]. Syntezę oligoeterolu z kwasu metakrzemowego (H_2SiO_3), glicydotu i węgla etylenu wykonano wg [12].

2.2. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Do kubka o pojemności 250 cm³ wprowadzano 10 g oligoeterolu otrzymanego przez zmieszanie oligoeteroli w stosunku masowym 50 % H_2SiO_3 : GL : WE = 1 : 4 : 3 oraz 50 % Mel : WP = 1 : 20, dodawano 1,9–2,3 % środka powierzchniowo czynnego Siliconu L-6900 (cz. MOMENTIVE, Brazylia), 0,5–1,6 % trietyloaminy (cz., POCH, Polska) jako katalizatora i 4 % wody w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu składników wprowadzano obliczoną wstępnie ilość polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (zawierającego ok. 30% mas izocyjanianów trójfunkcyjnych, cz. MERCK, Niemcy) w oparciu o ilości stosowane do uzyskania pianek z oligoeteroli otrzymanych odpowiednio z kwasu krzemowego i melaminy [6, 12]. Składniki mieszano energicznie do momentu rozpoczęcia kremowania. Po okresie sezonowania (2 doby) wycinano kształtki do dalszych badań.

2.3. Metody badań pianek poliuretanowych

W piankach oznaczano gęstość pozorną [14], nasiąkliwość wodą [15], palność [16] i stabilność wymiarów [17], oceniając przy tym zmianę wymiarów liniowych pianki przed i po ogrzewaniu w temperaturze 150°C po czasie 20 i 40 godzin, a także odporność termiczną metodą statyczną na podstawie ubytku masy w temperaturze 150, 175 i 200°C w ciągu 30 dób oraz zmiany wytrzymałości na ściskanie przed i po ekspozycji temperaturowej [18]. Obserwowano również, czy pianki nie ulegają zniekształceniu (kolaps) pod wpływem ogrzewania. Analizę termiczną pianek poliuretanowych przeprowadzono także metodą dynamiczną w tyglu ceramicznym przy następujących warunkach rejestracji: masa próbki 100 mg, zakres temperatury: 20–600°C, atmosfera – powietrze,

czas rejestracji 100 minut, wzmocnienie DTA 1/10, wzmocnienie DTG 1/15. Badania DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa) pianek poliuretanowych wykonywano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego typ DSC 822^e firmy METTLER TOLEDO stosując następujące warunki rejestracji: zakres temperatury 20–250°C, szybkość ogrzewania 10 deg/min, atmosfera azotu, masa próbki 5–10 mg. Współczynnik przewodzenia ciepła zbadano aparatem IZOMET 2104. Badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego wykonano za pomocą aparatu do wyznaczania indeksu tlenowego LOI firmy Concept Equipment [19]. Analizę elementarną pianek wykonano oznaczając w nich zawartość węgla, wodoru i azotu (analizator elementarny EA 1108, Carlo – Erba, Włochy). Widma IR wykonywano w pastylce KBr za pomocą spektrometru ALPHA FT-IR firmy BRUKER. Zdjęcia porów pianek wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse L V 100 POL przy 5x powiększeniu.

3. Analiza i omówienie wyników

Cel pracy zrealizowano otrzymując mieszaninę oligoeteroli o składzie wagowym 50 % H_2SiO_3 : GL : WE = 1 : 4 : 3 i 50 % Mel : WP = 1 : 20. Oznaczona liczba hydroksylowa uzyskanej mieszaniny wynosi 545,3 mg KOH/g, podczas gdy obliczona na podstawie składu jest równa 392,3 mg KOH/g. Te różnice wynikają z obecności glikoli i poliglikoli tworzących się jako produkty uboczne zarówno w oligoeterolu otrzymywanym z melaminy [6] jak i z kwasu metakrzemowego [12]. Przeprowadzono próby zastosowania uzyskanego oligoeterolu do otrzymywania pianek poliuretanowych. Badania miały na celu określenie wpływu ilości katalizatora, optymalnej ilości izocyjanianu, ilości czynnika spieniającego (woda) na przebieg spieniania (tabela 1). Stwierdzono, że podczas otrzymywania pianek poliuretanowych najlepsze właściwości produktów osiąga się stosując taką ilość izocyjanianu, aby stosunek molowy grup izocyjanianowych do wodorotlenowych w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej (współczynnik izocyjanianowy) wynosił 2,1 (tabela 1). Badając wpływ ilości wody na przebieg spieniania zauważono, że dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie 4 % wody w stosunku do masy oligoeterolu. Mniejsze ilości skutkowały zwiększoną gęstością pozorną wynoszącą ponad 100 kg/m³, większe – obecnością dużych, nierównomiernych porów. Ilość wprowadzonego katalizatora przy optymalnym składzie jest niewielka i wynosi 0,8 % w stosunku do masy mieszaniny oligoeteroli. Środek powierzchniowy czynny wprowadzany był do kompozycji spienianych w ilościach 1,9–2,3 %. W odniesieniu do pianki o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych czas kremowania wynosił 21 s, czas wzrostu 19 s, a czas schnięcia 12 s.

Piankę o optymalnym składzie poddano badaniom właściwości fizycznych. Jej gęstość pozorną wynosi 73 kg/m³ (tabela 2). W podwyższonej temperaturze

Tabela 1. Warunki i parametry otrzymywania pianek poliuretanowych z wykorzystaniem mieszaniny oligoeteroli 50% H₂SiO₃:GL:WE = 1:4:3 i 50% Mel:WP = 1:20

Table 1. The conditions and parameters for preparing polyurethane foams using the mixture of oligoetherols: 50% H₂SiO₃:GL:WE = 1:4:3 and 50% Mel:WP = 1:20

Nr kompozycji	Ilość składnika [g/100g oligoeterolu]				Przebieg spieniania			Uwagi
	izocyjanian	katalizator TEA	silikon	współczynnik izocyjanianowy	czas kremowania [s]	czas wzrostu [s]	czas schnięcia [s]	
1	2	4	5	6	7	8	9	10
1	208	0,5	2,3	1,9	27	22	-	kolaps po uzyskaniu maksymalnego wzrostu, duży efekt egzotermiczny
2	248	1,1	2,3	2,4	21	20	20	j.w.
3	248	1,6	2,3	2,4	20	20	-	j.w. + duże pory
4*	220	0,8	1,9	2,1	21	19	12	sztywna, małe pory

Tabela 2. Właściwości pianki poliuretanowej

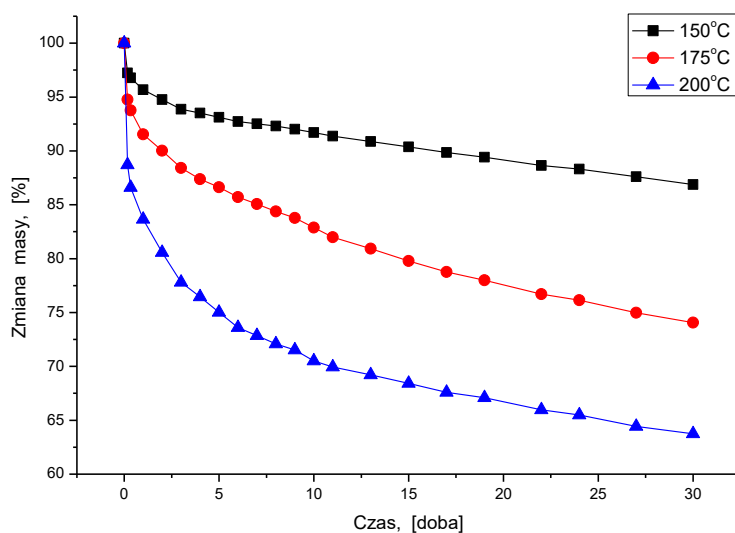
Table 2. Properties of polyurethane foam

Rodzaj pianki	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% mas.] po			Stabilność wymiarów w temperaturze 150°C						Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]
					zmiana długości [%] po		zmiana szerokości [%] po		zmiana grubości [%] po		
		5 min	3 h	24 h	20 h	40 h	20 h	40 h	20 h	40 h	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
nieekspozowana	73,17	2,4	4,34	6,23	-0,25	-0,27	0,12	0,52	0,12	-0,10	0,0395 ± 1·10 ⁻⁴
ekspozowana w temp. 150°C	66,87	4,13	6,06	10,35	-	-	-	-	-	-	0,0418 ± 1·10 ⁻⁴
ekspozowana w temp. 175°C	68,78	4,57	8,02	14,33	-	-	-	-	-	-	0,0482 ± 6·10 ⁻⁴
ekspozowana w temp. 200°C	76,43	6,21	10,1	15,30	-	-	-	-	-	-	0,6280 ± 9·10 ⁻⁴
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja A [6]	60	0,66	1,09	1,68	-	0,63	-	1,84	-	0,73	0,0385
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja B [6]	82	0,70	1,35	1,72	-	-1,67	-	-4,24	-	0,00	0,0658
H ₂ SiO ₃ :GL:WE=1:4:3 2% H ₂ O [7]	95,5	3,82	4,07	6,68	-0,42	-0,58	-0,67	-0,67	-0,39	-1,75	0,0368 ± 0,000
H ₂ SiO ₃ :GL:WE=1:4:3 4% H ₂ O [7]	96,8	2,77	4,52	8,17	0,96	1,44	4,93	5,97	3,88	4,61	0,0249 ± 1·10 ⁻⁴

Kompozycje A i B różnią się ilością polimerycznego MDI - wynosi on 296 g lub 370g/100g oligoeterolu odpowiednio w kompozycjach A i B. Oznaczenia przeprowadzono z dokładnością nie przekraczającą 2%

(150°C) wykazuje ona niewielką zmianę wymiarów dochodzącą maksymalnie do 0,52 %, a chłonność wody po 24 godzinach ekspozycji dochodzi do 6,2 %. Współczynnik przewodzenia ciepła jest większy niż klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych [20] i wynosi 0,0395 W/m·K. Zauważono, że po ekspozycji temperaturowej współczynnik ten wyraźnie wzrasta ze wzrostem temperatury, co może wiązać się ze zmianą struktury i zwiększaniem udziału karbonizacji pianki. W tabeli 2 porównano właściwości otrzymanej pianki z właściwościami pianek uzyskanych z oligoeteroli otrzymanych odpowiednio w reakcjach melaminy z węglanem propylenu i kwasu metakrzemowego z glicydolem i węglanem etylenu. Jej gęstość pozorna jest mniejsza od gęstości pianek zawierających krzem w swojej strukturze, a porównywalna do gęstości pianek z pierścieniem 1,3,5-triazynowym. Chłonność wody jest zbliżona do chłonności pianek z atomami krzemu, natomiast jest ona mniej podatna niż pozostałe pianki na skurcz.

Przeprowadzono badania odporności termicznej otrzymanej pianki w temperaturze 150, 175 i 200 °C mierząc ubytek masy i oceniając jej właściwości. Zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się masy pianki w trakcie ogrzewania, przy czym największe ubytki masy obserwowano w trakcie pierwszej doby (rys 1). Pianka po wygrzewaniu uzyskiwała większą wytrzymałość na



Rys. 1. Zmiana masy pianki ogrzewanej w różnej temperaturze

Fig. 1. Mass change of the foam heated at different temperatures

Tabela 3. Właściwości termiczne i ogniowe pianki poliuretanowej

Table 3. The thermal and fire properties of polyurethane foam

Oligoeterol stosowany do otrzymywania pianki i rodzaj kompozycji	Rodzaj pianki	Ubytek masy w % po 30-dniowej ekspozycji temperaturze	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Zmiana wytrzymałości na ściskanie [%] po ekspozycji	Rozległość palenia [mm]	Szybkość palenia [mm/s]	Ubytek masy podczas spalania [%]	Indeks tlenowy
	1	2	3	4	5	6	7	9
50 % H ₂ SiO ₃ :GL:WE = 1 : 4 : 3 i 50 % Mel : WP = 1 : 20	nieekspozowana	-	0,282	-	150	3,1	58,0	20,4
	ekspozowana w temp. 150°C	13,11	0,320	13,5	0,0	0,0	0,0	23,6
	ekspozowana w temp. 175°C	25,75	0,326	15,6	0,0	0,0	0,0	43,0
	ekspozowana w temp. 200°C	36,25	0,388	37,6	0,0	0,0	0,0	56,5
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja A** [6]	nieekspozowana	-	0,43	-	150	6,2	-	-
	ekspozowana w temp. 150°C	8,73	0,47	9,3				
	ekspozowana w temp. 175°C	20,86	0,43	0,0				
	ekspozowana w temp. 200°C	35,21	0,20	-53,5				
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja B*** [6]	nieekspozowana	-	0,50	-	150	6,2	-	-
	ekspozowana w temp. 150°C	7,95	0,57	14,0				
	ekspozowana w temp. 175°C	20,60	0,56	12,0				
	ekspozowana w temp. 200°C	33,29	0,64	28,0				
H ₂ SiO ₃ :GL:WE =1:4:3, kompozycja z 2% H ₂ O [12]	nieekspozowana	-	0,486	-	150	2,0	100	21,1
	ekspozowana w temp. 150°C	24,0	1,275	144,4	105	2,1	2,45	24,4
	ekspozowana w temp. 175°C	30,8	5,051	698,4	0,0	0,0	0,47	36,0
H ₂ SiO ₃ :GL:WE =1:4:3 kompozycja z 4% H ₂ O [12]	nieekspozowana	-	0,167	-	21	0,7	16,8	21,9
	ekspozowana w temp. 150°C	16,7	0,321	79,1	0,0	0,0	5,62	23,4
	ekspozowana w temp. 175°C	36,5	0,360	89,4	0,0	0,0	2,52	38,0

Dokładność oznaczeń ubytku masy 0,5%, wytrzymałości na ściskanie 3%, indeksu tlenowego 0,1%.

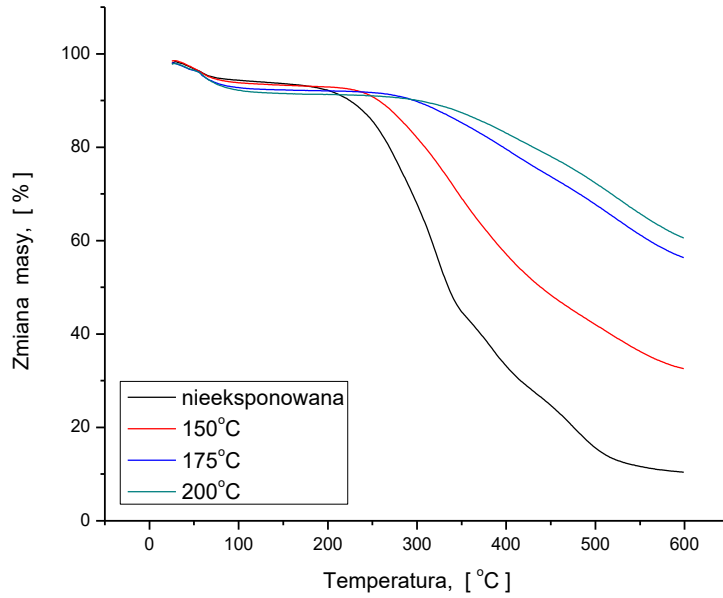
ściskanie (tabela 3, kolumna 3) wskutek jej dosięciowywania w temperaturze 150 °C lub zmiany struktury spowodowanej karbonizacją w wyższej temperaturze. Pianki otrzymywane z oligoeteroli uzyskiwanych w reakcjach melaminy z węglanem propylenu charakteryzowały się większą odpornością termiczną mierzoną ubytkiem masy niż analizowana pianka, a pianki z atomami krzemu wyraźnie mniejszą. Ponadto te ostatnie nie wytrzymały działania temperatury 200 °C, w której ulegały deformacji [12]. Pianka otrzymana w niniejszej pracy zachowuje się pod wpływem ogrzewania podobnie jak pianki z atomami krzemu, tzn. zwiększa wytrzymałość na ściskanie, jednak ten wzrost nie jest tak duży. Badania wykazały, że analizowana pianka jest odporna na działanie temperatury wynoszącej 200 °C i mimo ubytku masy dochodzącego nawet do 36% po miesięcznej ekspozycji, jej wytrzymałość na ściskanie jest większa niż pianki niewygrzewanej.

Zbadano odporność termiczną pianki metodą dynamiczną. Jej 10 % rozkład następuje dopiero w temperaturze 223°C. Bardzo szybki rozkład obserwuje się natomiast w zakresie temperatury 282–334°C (tabela 4, rys. 2). Jest on związany z termiczną degradacją łańcuchów oksyalkilenowych. Analiza termiczna pianki prowadzona metodą DSC wykazała, że w pierwszym przebiegu występuje efekt endotermiczny w zakresie temperatury 95–110°C wskazujący na obecność wilgoci w piance, natomiast w drugim – nie obserwowano tego efektu. Po pozostawieniu próbki w temperaturze pokojowej i wykonaniu ponownie pomiaru po jednej dobie, zauważono wyraźny pik endotermiczny w zakresie obserwowanym poprzednio, co świadczy o pochłanianiu przez piankę wilgoci z powietrza; dlatego do oceny odporności termicznej pianki wzięto pod uwagę temperaturę 10% rozkładu.

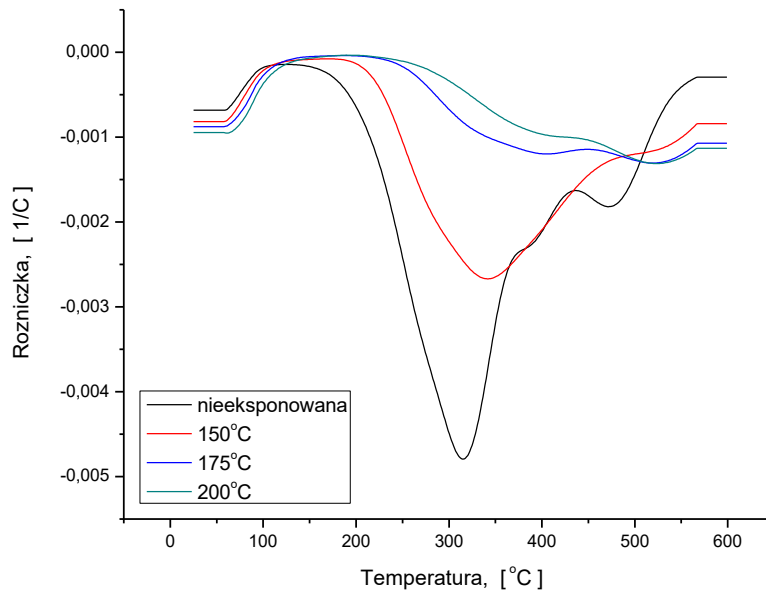
Tabela 4. Analiza termiczna pianki poliuretanowej wykonana metodą dynamiczną

Table 4. Thermal analysis of polyurethane foam examined by the dynamic method

Rodzaj pianki	T_{10%} [°C]	T_{25%} [°C]	T_{50%} [°C]	T_{max} [°C]
1	3	4	5	6
nieeksponowana	223	282	334	315
eksponowana w temp. 150°C	256	328	438	347
eksponowana w temp. 175°C	295	438	-*	527
eksponowana w temp. 200°C	300	478	-*	527



a)



b)

Rys. 2. Zmiana masy pianki w funkcji temperatury (a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury (b)

Fig. 2. Mass change of the foam as a function of temperature (a), the derivative of mass change as a function of temperature (b)

Otrzymana pianka jest palna. Jej szybkość palenia wynosi 3,1 mm/s i jest mniejsza od szybkości palenia pianek uzyskanych z oligoeterolu MEL : WP = 1 : 20 (6,2 mm/s) (tabela 3, kolumna 6). Test poziomy wykazał, że spala się ona całkowicie a pozostałość po spalaniu wynosi 58 %. Indeks tlenowy potwierdza jej palność, bowiem przyjmuje wartość 20,4 %. Otrzymana pianka jest więc bardziej palna niż pianka uzyskana z oligoeterolu opartego na kwasie metakrzemowym, która jest samogasnąca [12]. Zbadano indeks tlenowy pianki przed i po ekspozycji temperaturowej. Zauważono, że wzrasta on ze wzrostem temperatury ekspozycji. Podczas spalania, pianka poddana ekspozycji temperaturowej nie wydziela tak dużej ilości dymu jak pianka niewygrzewana; z kolei wygrzewana przez miesiąc w temperaturze 150°C jedynie żarzy się po zapaleniu przy indeksie tlenowym wynoszącym 23,6 %. Badania wykazały więc, że pianka poddana długotrwałemu ogrzewaniu wyraźnie zmniejsza swoją palność, co jest korzystną cechą użytkową wynikającą ze zmiany jej składu. Z analizy elementarnej (tabela 5) wynika, że pianka wygrzewana staje się uboższa w wodor, którego obecność jest jedną z przyczyn palenia się związków organicznych. Z analizy elementarnej wynika również, że po ekspozycji temperaturowej wzrasta zawartość azotu w piance, czyli pierwiastka utrudniającego palenie.

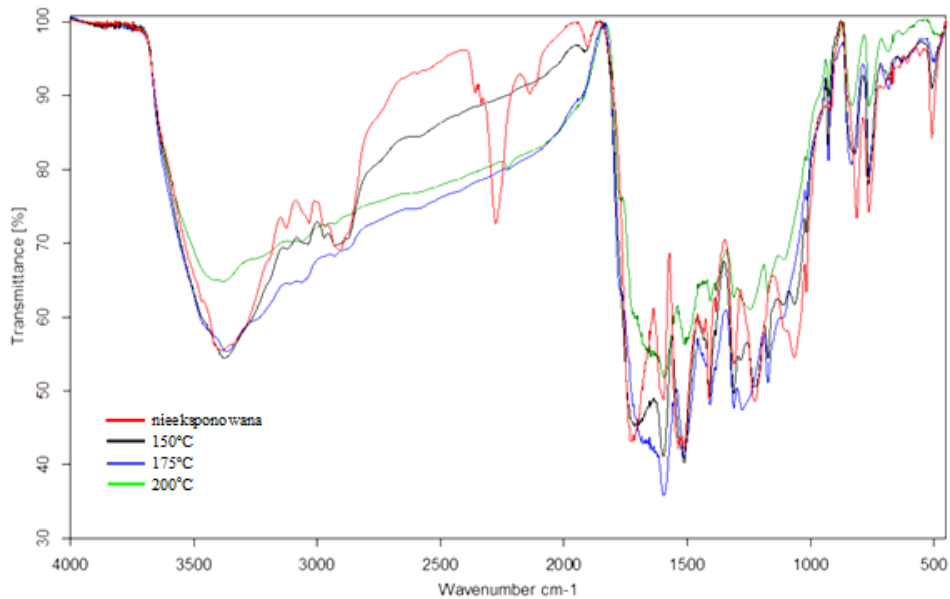
Tabela 5. Analiza elementarna pianki poliuretanowej przed i po ekspozycji temperaturowej
Table 5. Elemental analysis of the foam before and after exposure of temperature

Rodzaj pianki	Skład elementarny		
	N	C	H
1	2	3	4
nieekspozowana	9,21	65,50	5,69
ekspozowana w temp. 150°C	9,63	64,04	5,07
ekspozowana w temp. 175°C	10,50	63,41	4,09
ekspozowana w temp. 200°C	11,32	61,92	3,63

Zmianę struktury pianki w trakcie wygrzewania można obserwować na podstawie analizy jej widm w podczerwieni i w oparciu o zdjęcia wielkości i kształtu porów wykonanych za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse L V 100 POL z użyciem lampy Sight DS-5MC. Na widmie IR pianek nieekspozowanych (rys. 3) obserwuje się obecność pasma przy ok. 3400 cm⁻¹ pochodzącego od drgań rozciągających grup N-H związanych wiązaniem wodorowym. Pasma pochodzące od drgań zginających grupy N-H występuje w zakresie 1600–1537 cm⁻¹. Z kolei drgania rozciągające od grup C–H, obserwowane są w zakresie

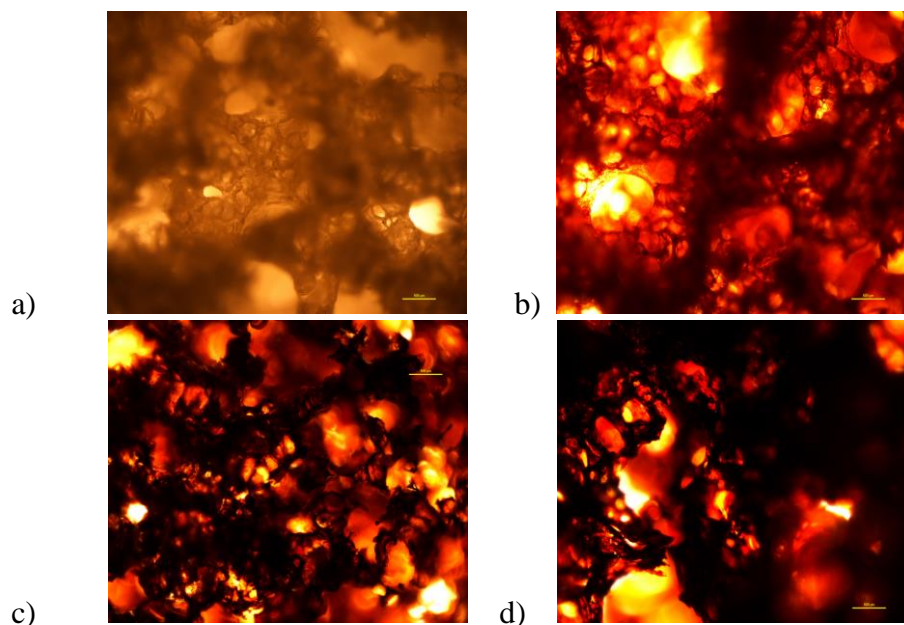
3000–2900 cm^{-1} . Obecność nieprzereagowanych grup izocyjanianowych przejawia się w występowaniu pasma przy 2276 cm^{-1} , a pasma grup karbodiimidowych przy 2136 cm^{-1} . Na widmie widoczne jest także pasmo pochodzące od drgań grupy karbonylowej C=O przy wartości liczby falowej 1727 cm^{-1} . Podczas wygrzewania pianki następuje zanik grup karbodiimidowych i reszkowych grup izocyjanianowych, prawdopodobnie wskutek ich utleniania lub dalszego przereagowania tych ostatnich z grupami hydroksylowymi, natomiast obserwuje się nadal obecność pozostałych pasm, a w widmie pianki wygrzewanej w 200°C wzrasta natężenie pasma przy 1660 cm^{-1} wskazując, że następuje grafityzacja pianki i tworzenie wiązań C=C. Występują również pasma drgań walencyjnych wiązań C–H w szerokim zakresie 3300–2500 cm^{-1} i deformacyjnych =C–H w zakresie 1000–650 cm^{-1} . Obecne jest pasmo od drgań pierścienia 1,3,5-triazynowego przy 834 cm^{-1} , który w tych warunkach nie ulega jeszcze rozkładowi.

Na podstawie cyfrowego obrazu pianek (rys. 4) można stwierdzić, że średnica porów w piance niepoddanej ekspozycji temperaturowej wynosi ok. 1000 μm . Podczas ogrzewania nie obserwuje się zasadniczo zmiany wielkości porów pianki. Można zaobserwować, że ekspozycja pianki w temperaturze 200°C prowadzi do częściowego jej zwęglenia.



Rys. 3. Widma IR pianki przed i po ekspozycji temperaturowej

Fig. 3. IR spectra of the foam before and after exposure in temperature



Rys. 4. Zdjęcia porów (przy powiększeniu 5x) pianki: nieeksponowana w podwyższonej temperaturze (a), eksponowana w temperaturze 150°C (b) 175°C(c) i 200°C (d)
500μm

Fig. 4. Photos of the pores (at 5x magnification) of the foam: unexposed at elevated temperature (a) exhibited at 150 ° C (b) 175 ° C (c) and 200 ° C (d)

4. Podsumowanie i wnioski

1. Otrzymano piankę poliuretanową z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu z wykorzystaniem mieszanin oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węgla propylenu oraz kwasu metakrzemowego, glicydołu i węgla etylenu.
2. Charakteryzuje się ona zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i odpornością termiczną oraz zmniejszoną szybkością palenia w stosunku do klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych.
3. Podczas długotrwałego wygrzewania pianki w temperaturze 150-200 °C następuje wzrost jej wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie palności. Pianka poddana ekspozycji w temperaturze 150°C w ciągu miesiąca staje się samogasnąca, a wygrzewana w temperaturze 175°C - niepalna.

5. Literatura

1. Lubczak J.: Polimery, 56 (5), 360-368 (2011).

2. Wirpsza Z.: Poliuretany, WNT, Warszawa 1991.
3. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 100 (3), 2020-2029 (2006).
4. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Chin. J. Chem.*, 24 (12), 1796-1799 (2006).
5. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 2007.
6. Lubczak J., Chmiel-Szukiewicz E., Duliban J., Głowacz-Czerwonka D., Lubczak R., Łukasiewicz B., Zarzyka I., Łodyga A., Tyński P., Minda-Data D., Koziół M., Majerczyk Z.: *Przem. Chem.*, 10, 1690-1697 (2014).
7. Zhao C. Y., Yan Y., Hu Z. H., Li L. P., Fan X. Z.: *Journal of Wuhan University of Technology*, 36 (8), 17-24 (2014).
8. Feng X. Y., Li S. K., Wang Y., Wang Y. C., Liu J. X.: *Adv. Mat. Res.*, 815, 246-250 (2013).
9. Nikje M. M. A., Tehrani Z.M.: *Polym. Eng. Sci.*, 50 (3), 468-473 (2010).
10. Francés A. B., Navarro Bañón N. V.: *Mater. Sci. Eng.*, 64012020, 1-6 (2014).
11. Hu Yi, Ke-Lu Yan,: *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2169-2175 (2008).
12. Lubczak J., Chmiel E., Barcikowska M., Bułdak N., *Modyfikacja Polimerów, Stan i perspektywy w roku 2015*, Wydawnictwo TEMPO s. c. Wrocław 2015, str. 138-142.
13. Lubczak J.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* (w druku).
14. PN-EN ISO 845:2000: *Gumy i tworzywa sztuczne porowate. Oznaczenie gęstości pozornej*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000.
15. PN-EN 2896:1987: *Tworzywa sztuczne sztywne porowate. Oznaczenie chłonności wody*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
16. PN-EN ISO 3582:2002: *Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Ocena laboratoryjna charakterystyk palenia małych próbek spalanych małym płomieniem w położeniu poziomym*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2008.
17. PN-EN 2796:1986: *Sztywne tworzywa porowate. Badanie stabilności wymiarów*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
18. PN-EN 844:1978: *Tworzywa sztuczne porowate. Próba ściskania sztywnych tworzyw sztucznych*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
19. PN-EN ISO 4589 – 2, *Tworzywa sztuczne. Oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Część 2. Badanie w temperaturze pokojowej*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006.
20. Czupryński B.: *Zagadnienia z chemii i technologii polimerów*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.

POLYURETHANE FOAMS WITH 1,3,5-TRIAZINE RING AND SILICON

S u m m a r y

By mixing oligoetherols with 1,3,5-triazine rings and silicon atoms, polyol suitable for the preparation of rigid foam polyurethanes were obtained. The physical and utility properties of the obtained foam as well as bulk density, water absorption, dimensional stability, thermal conductivity, heat resistance and fire properties were examined. It has been found that it is characterized by improved mechanical strength, heat resistance and a reduced rate of smoking compared with conventional rigid polyurethane foams. During the prolonged heating of the foam at a temperature of 150-200 °C its compressive strength increases. The foam subjected to exposure at 150 °C and at 175 °C during the month becomes self-extinguishing and non-flammable respectively.

Keywords oligoetherol with 1,3,5-triazine ring, oligoetherol with silicone, foaming, properties of foam, thermostability, flammability

Przesłano do redakcji: 27.12.2016

Przyjęto do druku: 15.02.2017

SYNTEZA ESTRU DIETYLOWEGO KWASU 3,4-BIS(4-METOKSYFENYLO)-1*H*-PIROLO-2,5-DIKARBOKSYLOWEGO, PÓŁPRODUKTU W SYNTEZIE ALKALOIDÓW Z GRUPY *POLYCITONE*, *LAMELLARIN* I *STORNIAMIDE*

Natalia BUSZTA

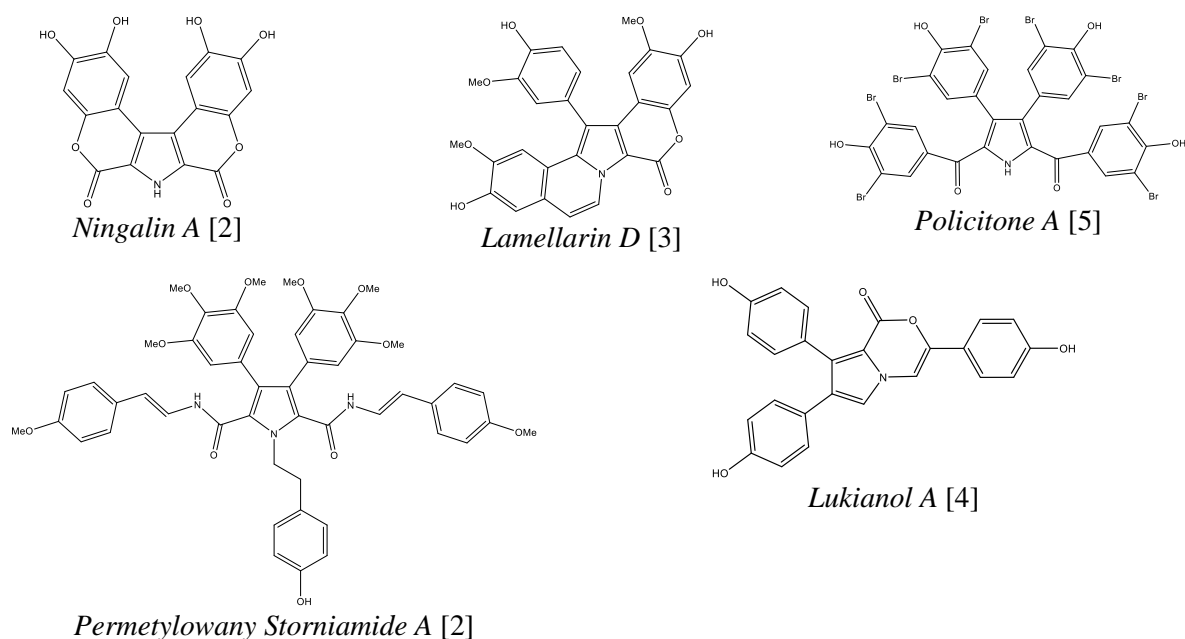
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 6, Polska, nataliabuszta@gmail.com

Opisano syntezę symetrycznie podstawionej pochodnej pirolu, użytecznego produktu pośredniego w syntezie znanych alkaloidów i ich analogów pochodzenia morskiego. Substratem jest aldehyd anyżowy, który w sześciu etapach, z wykorzystaniem m. in.: kondensacji Knoevenagela, uwodornienia alifatycznego wiązania podwójnego i kluczowej pośredniej utleniającej dimeryzacji 2-azydo-3-(4-metoksyfenylo)propionianu etylu chlorkiem tytanu(IV), pozwala na otrzymanie tytułowej pochodnej.

Słowa kluczowe: kondensacja Knoevenagela, redukcja, utleniająca dimeryzacja, alkaloidy morskie

1. Wstęp

Nie słabnie zainteresowanie alkaloidami z grupy *Lamellarin*, *Storniamide*, *Polycitone*, *Lukianol* i *Ningalin*, pozyskiwanych z morskich gąbek, żachw i mięczaków, które wykazują właściwość hamowania nadekspresji transportera błonowego – glikoproteiny P (Pgp) oraz odwracają zjawisko zatrzymania apoptozy komórek nowotworowych [1]. Związki te zawierają w swej strukturze chemicznej rdzeń – podstawiony 3,4-diarylopirol. Najważniejszych przedstawicieli tej grupy związków wyizolowanych z materiału morskiego przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Struktury chemiczne alkaloidów pochodzenia morskiego.

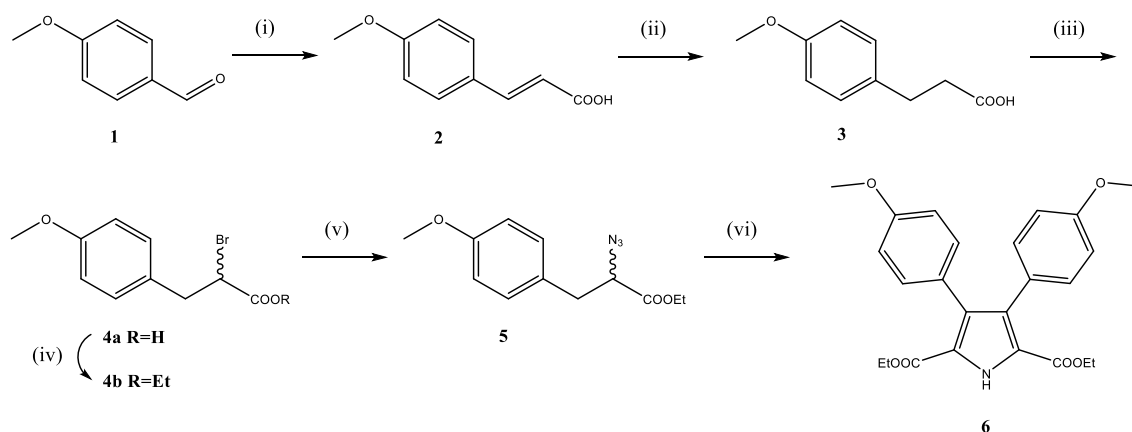
Fig. 1. The chemical structures of marine alkaloids.

Podjmuje się też próby syntezy totalnej wyizolowanych alkaloidów pochodzenia morskiego i ich analogów o lepszej aktywności farmakologicznej. Boger i inni [2] opisali otrzymanie *Ningaliny A* i *Storniamidu A* z wykorzystaniem 1,2,4,5-tetrazyny i dipodstawionej pochodnej acetyleny jako substratu do tworzenia rdzenia pirolowego. Z kolei Li i inni [3] do konstrukcji pirolu *Lamellarin* używali *p*-metoksyfenyloacetaldehydu i *p*-metoksyaniliny. Takamura i inni [4] w syntezie *Lukianolu A* stosowali *N*-benzenosulfonylo-3,4-dibromopirol jako substrat. Natomiast, do otrzymania *Polycitone B* Gupton i inni [5] wykorzystali kwas 2-(4-metoksyfenylo)octowy. Wadą opisanych procedur jest to, że są to długie i wieloetapowe syntezy.

Celem pracy było otrzymanie nowej pochodnej pirolu – półproduktu w syntezie wyżej wspomnianych alkaloidów.

2. Wyniki i dyskusja

W poszukiwaniu uniwersalnej metody syntezy rdzenia naturalnych alkaloidów, a w szczególności tych z grupy *Polycitone*, *Lamellarin* i *Storniamide*, podjęto próbę syntezy estru dietylowego kwasu 3,4-bis(4-metoksyfenylo)-1*H*-pirolo-2,5-dikarboksylowego, **6**. Zaplanowano syntezę tytułowego związku (schemat 1), która obejmowała sześć etapów, z których jeden zrealizowano bez wydzielania produktu i przeprowadzenia następnej planowanej transformacji (ang. *one-pot reaction*).



Schemat 1. Synteza estru dietylowego kwasu 3,4-bis(4-metoksyfenylo)-1*H*-pirolo-2,5-dikarboksylowego, **6**; (i) kwas malonowy, pirydyna, piperidyna, 100 °C, 3 h; (ii) H₂, Pd/C, MeOH, temp. pok., 3 h; (iii) SOCl₂, 80 °C, 2 h, następnie Br₂, 80 °C, 12 h; (iv) EtOH_{bezw.}, 50 °C, 2 h, następnie temp. pok. 24 h; (v) NaN₃, DMF, 65 °C, 4 h; (vi) TiCl₄, Et₃N, DCM, Argon, -96 °C do temp. pok., 24 h.

Scheme 1. Synthesis of diethyl 3,4-bis(4-methoxyphenyl)-1*H*-pyrrole-2,5-dicarboxylate, **6**; (i) malonic acid, pyridine, piperidine, 100 °C, 3 h; (ii) H₂, Pd/C, MeOH, rt, 3 h; (iii) SOCl₂, 80 °C, 2 h, followed by Br₂, 80 °C, 12 h; (iv) EtOH_{anhyd.}, 50 °C, 2 h, next rt 24 h; (v) NaN₃, DMF, 65 °C, 4 h; (vi) TiCl₄, Et₃N, DCM, Argon, -96 °C up to rt, 24 h.

Jako substrat do syntezy tytułowej pochodnej wybrano aldehyd anyżowy, **1**, który w reakcji kondensacji Knoevenagela, w opisanych warunkach w literaturze dla innych pochodnych [6 i 7], przekształcono w pochodną aryloakrylową **2** z wydajnością 86%. Tożsamość związku **2** potwierdzono porównując jego temperaturę topnienia z wartością dostępną w literaturze. Uwodornienie alifatycznego podwójnego wiązania w produkcie **2** prowadzono wodorem cząsteczkowym z użyciem palladu osadzonego na węglu aktywnym jako katalizatora tak jak to opisał Robertson i inni [8] w kwasie furfuryloakrylowym. Po przeróbce mieszaniny reakcyjnej (patrz część eksperymentalna) otrzymano pochodną **3** z wydajnością 92%. Tożsamość produktu **3** potwierdzono porównując jego temperaturę topnienia z wartością dostępną w literaturze. Do wprowadzenia atomu bromu w pozycję alfa do grupy karboksylowej w związku **3**, a następnie estryfikacji grupy karboksylowej, aby otrzymać pochodną **4b**, zaadoptowano sposób opisany przez Cieża i innych [9] w syntezie diestru metylowego kwasu 2,11-dibromododekanowego. Prowadzony on jest w wariacie *one-pot reaction*. Po przeróbce mieszaniny reakcyjnej (patrz część eksperymentalna) i oczyszczeniu surowego produktu **4b** metodą „flash” chromatografii kolumnowej, otrzymano go z wydajnością 74% o czystości zadowalającej do planowa-

nych dalszych przemian. Transformację pochodnej **4b** w pochodną azydkową **5** prowadzono zgodnie z opisem literaturowym Manisa i innych [10]. Po wyodrębnieniu z mieszaniny reakcyjnej surowego azydku **5** i po oczyszczeniu metodą „flash” chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, otrzymano go z wydajnością 24%. Jest to najmniej wydajny etap syntezy. Substytucja atomu bromu przez anion azydkowy zachodzi na granicy faz ciało stałe-ciecz i pomimo podwyższenia temperatury do 65°C, aby zwiększyć rozpuszczalność azydku sodu, nie uzyskano lepszego rezultatu. Nie optymalizowano tego etapu, aczkolwiek zastosowanie katalizatora przeniesienia międzyfazowego (PTC, ang. *Phase Transfer Catalysis*), pozwoliłoby na ilościową konwersję pochodnej halogenku i to bez konieczności stosowania podwyższonej temperatury [11 i 12]. W widmie IR produktu **5** obecność pasma absorpcji przy 2107 cm⁻¹ jest diagnostyczna dla drgań rozciągających grupy azydkowej (-N₃). Ostatni etap zaplanowanej syntezy to utleniająca dimeryzacja enolanu tytanu(IV) generowanego z azydku **5** kwasem Lewisa. Jest to opracowanie oryginalne cytowanego wcześniej Cieża [13]. Z powodzeniem otrzymano finalny produkt **6**. Do analiz potwierdzających tożsamość związku **6**, wymagał on jednak żmudnego dwukrotnego oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej i pomimo tego w jego widmie ¹H-NMR obecne były obecne sygnały rezonansowe. Oszacowano czystość produktu **6** na 50%. W jego widmie ¹H-NMR diagnostyczne były sygnały rezonansowe przypisane dwóm grupom etoksylowym przy δ 1,17 i 4,05 ppm jako sześcioprotonowy triplet i czteroprotonowy kwartet o stałej sprzężenia *J*=7,1 Hz. Sześcioprotonowy singlet przy δ 3,80 ppm przypisano protonom grup metoksylowym podstawników pirolu w pozycjach 3,4. Dla protonów aromatycznych podstawników pirolu, można by oczekiwać multipletowości sygnałów rezonansowych w układzie AB. Jest element symetrii cząsteczki, oś dwukrotna, ale widmo ¹H-NMR związku **6**, w obszarze występowania protonów aromatycznych, wskazuje na ich nierównocennność magnetyczną (protony heterotopowe) i występują one jako zdegenerowane dublety o integracji po 3 i 2 protony. Jest to prawdopodobnie efekt skręcenia w przestrzeni pierścieni aromatycznych wynikający z możliwości obrotu wokół wiązania sigma łączącego płaskie pierścienie z pirolem (efekt oddziaływań sterycznych). Nie obserwuje się sygnału rezonansowego od protonu przy atomie azotu pirolu. Jego wartość przesunięcia chemicznego zależna jest od występowania wiązania wodorowego, od obecności elektroakceptorowych podstawników w pozycjach 2 i 5 (odsłanianie protonu i przesuwanie w kierunku mniejszego pola magnetycznego), stężenia próbki i wymiany protonu z deuterem rozpuszczalnika (tzw. proton wymienialny) Najczęściej takie protony dają sygnał rezonansowy rozmyty. Dla innych pochodnych 2,5-podstawionych estrem etylowym pirolu Cież [13] identyfikuje sygnał rezonansowy tego protonu przy ok. 9,5 ppm, jako bardzo rozmyty szeroki singlet o integracji 0,05.

Syntezę monoetyloestru kwasu 3,4-bis-(4-metoksyfenylo)-1*H*-pirolo-2,5-dikarboksyloвого opisali Gupton i inni [14]. Cytowani autorzy jako substrat zastosowali 2-trichloroacetylopirol i z wykorzystaniem reakcji krzyżowego sprzęgania Suzuki oraz formylowania Vilsmeiera w siedmiu etapach otrzymali pożądaną związek.

Nie znaleziono w literaturze opisu danych fizycznych tytułowego związku **6**.

Podsumowanie

Opisano otrzymanie nowej pochodnej pirolu, estru dietylowego kwasu 3,4-bis(4-metoksyfenylo)-1*H*-pirolo-2,5-dikarboksylowego, z wykorzystaniem opisanej metody utleniającej dimeryzacji odpowiedniej pochodnej azydkowej jako etapu kluczowego. Synteza składa się z sześciu etapów, jako substrat użyto aldehyd anyżowy. Ostatnie dwa etapy przedmiotowej syntezy, podstawienie atomu bromu anionem azydkowym i utleniająca dimeryzacja, wymagają dalszych badań w kierunku optymalizacji ich wydajności. Rozwiązanie tych problemów da możliwość wykorzystania tego podejścia konstruowania podstawionego pierścienia pirolu, do otrzymania zarówno alkaloidów pochodzenia morskiego jak i ich analogów.

3. Część eksperymentalna

3.1. Aparatura i materiały

W części eksperymentalnej zastosowano spektrometr FT-IR Thermo Scientific Nicolet IR200 z jednoodbiciową przystawką; spektrometr NMR Bruker Avance II 300. Przesunięcia chemiczne w

widmach $^1\text{H-NMR}$ wyrażono w ppm w odniesieniu do tetrametylosilanu, a stałą sprzężenia J wyrażono w Hz. Pasma absorpcji ν_{max} w widmie IR podano cm^{-1} . Temperatury topnienia nie korygowano. Reagenty były dostępne komercyjnie, a rozpuszczalniki oczyszczano i osuszano zgodnie z opisem w literaturze, jeśli zachodziła konieczność [15].

3.2. Otrzymanie kwasu 3-(4-metoksyfenylo)akrylowego, 2

W kolbie okrągłodennej (o poj. 100 mL), zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, rozpuszczono aldehyd anyżowy, **1**, (6,88 g; 0,051 mol) i kwas malonowy (5,72 g; 0,055 mol), w pirydynie (30 mL). Następnie, do mieszaniny reakcyjnej dodano piperydynę (0,43 g; 5,05 mmol) i całość ogrzewano na łaźni olejowej w temperaturze 100°C przez 3 h. Postęp reakcji monitorowano metodą TLC. Po tym czasie i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, mieszaninę reakcyjną wylano do zimnej wody (40 mL) i zakwaszono stężonym kwasem solnym do pH ok. 2. Wytrącony surowy produkt **2** odsączono na lejku Büchnera i po wysuszeniu na powietrzu krystalizowano z metanolu. Otrzymano kwas **2** w postaci bezbarwnego krystalicznego osadu z wydajnością 86% i $t_{\text{lit.}}=171-174^\circ\text{C}$ ($t_{\text{lit.}} = 173-175^\circ\text{C}$, [16]).

3.3. Otrzymanie kwasu 3-(4-metoksyfenylo)propionowego, 3

W kolbie okrągłodennej (o poj. 50 mL) rozpuszczono kwas **2** (1,00 g; 5,60 mmol) w metanolu (25 mL), dodano 10% Pd/C (0,05 g) i intensywnie mieszano, z użyciem mieszadła magnetycznego w atmosferze wodoru przez 3 h. Następnie, po odfiltrowaniu katalizatora z przesączu, odparowano rozpuszczalnik do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano produkt **3** w postaci zestalonej masy z wydajnością 92% i o $t_{\text{lit.}}=97-100^\circ\text{C}$ ($t_{\text{lit.}}=101-102^\circ\text{C}$ (benzen-eter naftowy) [17]).

3.4. Otrzymanie 2-bromo-3-(4-metoksyfenylo)propionianu etylu, 4b

W kolbie dwuszyjnej (o poj. 100 mL) zaopatrzonej w pręt mieszający, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, umieszczono kwas 3-(4-metoksyfenylo)akrylowy, **3**, (4,00 g; 22,00 mmol), do którego wkraplano chlorek tionylu (3,93 g; 33,00 mmol) w temperaturze 80°C intensywnie mieszając. Po ok 2 h oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar chlorku tionylu, a następnie wkraplano brom (3,86 g; 24,00 mmol) przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 80°C przez ok. 12 h. Następnie, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury ok. 0°C (łaźni: woda-lód) i wkroplono bezwodny etanol (20 mL), po czym, całość ogrzewano przez 2 h w temperaturze 50°C , a następnie z mieszaniem pozostawiono na 24 h. Postęp reakcji monitorowano metodą TLC. Mieszaninę reakcyjną wylano do wody (20 mL). Warstwę wodną ekstrahowano eterem dietylowym (2x20 mL), połączone fazy organiczne przemyto 2% wodnym roztworem NaHSO_4 (20 mL), 3% wodnym roztworem NaHCO_3 (20 mL) i wodą (2x20 mL), suszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano surowy produkt **4b** w postaci ciemnobrunatnego oleju, który oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 30:1) i otrzymano chromatograficznie czysty ester **4b** w postaci żółtego oleju z wydajnością 74% [18].

3.5. Otrzymanie 2-azydo-3-(4-metoksyfenylo)propionianu etylu, 5

W kolbie okrągłodennej (o poj. 100 mL) zaopatrzonej w pręt mieszający, rozpuszczono 2-bromo-3-(4-metoksyfenylo)propionian etylu, **4b**, (3,96 g; 14,00 mmol) w DMF-ie (40 mL), dodano azydek sodu (1,82 g; 28,00 mmol) i mieszano w temperaturze 65°C przez 4 h. Postęp reakcji monitorowano metodą TLC. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej wiano ją do zimnej wody (ochłodzonej w łaźni: woda-lód) (40 mL). Produkt ekstrahowano eterem dietylowym (4x25 mL), warstwę organiczną przemyto wodą (2x20 mL) i suszono nad bezwodnym MgSO_4 . Po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha, otrzymano surowy produkt **5** w postaci oleju. Do dalszych transformacji oczyszczono go metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ 30:1). Otrzymano chromatograficznie czysty azydek **5** w postaci oleju z wydajnością 24%. Dane fizyczne produktu **5** zgodne z opisanymi dla niego w literaturze [19]. IR (ATR), ν : 2929, 2853, 2107, 1732, 1591, 1497.

3.6. Otrzymanie estru dietylowego kwasu 3,4-bis(4-metoksyfenylo)-1H-pirolu-2,5-dikarboksylowego, 6

W kolbie trójszyjnej (o poj. 250 mL), przepłukanej gazem obojętnym, argonem, rozpuszczono azydek **5** (0,79 g; 3,17 mmol) w suchym chlorku metylenu (40 ml) i ochłodzono do -96°C (N₂ciekły+aceton). Następnie, wkroplono czterochlorek tytanu (0,66 g; 3,49 mmol) i mieszano przez 20 minut, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodano trietyloaminę w chlorku metylenu (0,35 g; 0,25 mmol w 2 mL). Po ok. 10 minutach mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury pokojowej i pozostawiono na 24 h. Następnie, do mieszaniny reakcyjnej dodano nasycony wodny roztwór NH₄Cl (60 mL), rozdzielono fazy, fazę organiczną wysuszone nad bezwodnym MgSO₄. Po odfiltrowaniu środka suszącego i odparowaniu rozpuszczalnika do sucha, otrzymano produkt **6** w postaci oleju. Do analiz produkt oczyszczano metodą dwukrotnej chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym (eluent: CHCl₃:MeOH 30:1 i cykloheksan:EtOAc, 9:1). Otrzymano produkt końcowy **6** o czystości 50% (oszacowane z widma ¹H-NMR).

¹H-NMR (300 MHz), (CDCl₃), δ: 7,32 (d, *J*=2,2, 2H, ArH); 7,08-7,00 (m, 3H, ArH), 6,78-6,72 (m, 3H, ArH); 4,05 (q, *J*=7,1, 4H, CH₂CH₃); 3,80 (s, 6H, 2xOCH₃); 1,17 (t, *J*=7,1, 6H, CH₂CH₃).

Podziękowania

Wyniki umieszczone w publikacji są częścią pracy magisterskiej, która została wykonana na Wydziale Chemii UJ pod opieką naukową dr hab. Dariusza Cieża w roku akademickim 2014/2015. Opiekun naukowy wyraził zgodę na ich publikację. Autorka składa podziękowania za pomoc Panu dr hab. D. Cieżowi. Obecnie Autorka jest słuchaczem pierwszego roku studiów doktoranckich przy Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej.

4. Literatura:

- [1] Fan H., Peng J., Hamann M. T., Hu J-F., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 264-287.
- [2] Boger D. L., Boyce Ch. W., Labroli M. A., Sehon C. A., Jin Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 54-62.
- [3] Li Q., Jiang J., Fan A, Cui Y., Jia Y., *Org. Lett.*, **2011**, *13*(2), 312-315.
- [4] Takamura K., Matuso H., Tanaka A., Tanaka J., Fukuda T., Ishibashi F., Iwao M., *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 2782-2788.
- [5] Gupton J. T., Miller R. B., Krumpke K. E., Clough S. C., Banner E. J., Kanters R. P. F., Du K. X., Keertikar K. M., Lauerman N. E., Solano J. M., Adams B. R., Callahan D. W., Little B. A., Scharf A. B., Sikorski J. A., *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1845-1854.
- [6] Kudelko A., Jasiak A., *Synthesis*, **2013**, *45*, 1950-1954.
- [7] Patent EP2100895 A1, Takeda Pharmaceutical Company Limited, **2009**.
- [8] Robertson A., Philip D., Spencer N., *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 11365-11384.
- [9] Cież D., Kalinowska-Tłuścik J., *Synthesis*, **2012**, *44*, 1736-1744.
- [10] Manis P. A., Rathke M. W., *J. Org. Chem.*, **1980**, *45*, 4952-4954.
- [11] Starks C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 195.
- [12] Mąkosza M., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 1399-1403.
- [13] Cież D., *Org. Lett.*, **2009**, *11*(19), 4282-4285.
- [14] Gupton J. T., Telang N., Wormald M., Lescalleet K., Patteson J., Curry W., Harrison A., Hoerrner M., Sobieski J., Kimmel M., Kluball E., Perry T., *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 2738-2745.
- [15] Vogel A., *Preparatyka Organiczna* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa **1984**.
- [16] Du Q., Zhang W., Ma H., Zhou B., Li Y., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 3577-3584.
- [17] Schwenk E., Papa D., *J. Org. Chem.*, **1946**, *11*, 798-802.
- [18] Obushak N. D., Matiichuk V. S., Ganushchak N. I., Burlak Y. É., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1998**, *34*, 492-496.
- [19] Molina P., Ferneseda P. M., Sanz M. A., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 2540-2544.

SYNTHESIS OF DIETHYL 3,4-BIS(4-METHOXYPHENYL)-1H-PYRROLE-2,5-DICARBOXYLATE , SEMI-SYNTHETIC ALKALOIDS FROM POLYCITONE, LAMELLARIN AND STORNIAMIDE

Summary:

Synthesis of a new building block of symmetrically substituted pyrrole derivative, which is useful intermediate in the synthesis of known alkaloids and their marine analogues, is described. The substrate is anisaldehyde, which in six steps with the use of Knoevenagel condensation, hydrogenation of the aliphatic double bond and the key titanium (IV)-mediated oxidative dimerization of 2-azidocarboxylic ester allows to obtain the title derivative.

Keywords: Knoevenagel condensation, reduction, oxidative dimerization, marine alkaloids.

Przesłano do redakcji: 09.12.2016

Przyjęto do druku: 22.03.2017

OKREŚLENIE WPLYWU ILOŚCI UTWARDZACZA NA PRZEBIEG REAKCJI UTWARDZANIA I WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYCJI CIEKŁOKRYSTALICZNEJ ŻYWICY EPOKSYDOWEJ

Maciej KISIEL

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, Polska, mkisiel@prz.edu.pl

Streszczenie: W pracy opisano proces sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej bis[4-(10,11-epoksyundekanoiloksy)benzoesanu] *p*-fenylenu (MU22). Jako utwardzacz wykorzystano aminę aromatyczną 4,4'-diaminodifenylometan (DDM). Stosunek molowy reagentów w kompozycji MU22/DDM zmieniano w zakresie od 0,8 do 1,2 (ilość atomów wodoru w grupie aminowej w przeliczeniu na grupę epoksydową). Reakcję monitorowano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, stopień przereagowania oceniano przy użyciu spektroskopii ATR-FTIR. Proces sieciowania przeprowadzono bez i w polu magnetycznym. Scharakteryzowano właściwości termiczne, termomechaniczne i morfologię kompozytów MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2) używając metod DSC, DMA oraz WAXS. Analiza WAXS potwierdziła orientację ugrupowań mezogenicznych w polu magnetycznym.

Słowa kluczowe: Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC, sieciowanie, amina aromatyczna, dynamiczna analiza mechaniczna DMA, pole magnetyczne, WAXS

1. Wstęp

Żywice epoksydowe należą do grupy najpowszechniej wykorzystywanych polimerów termoutwardzalnych, które charakteryzują się tym, że w trakcie ich ogrzewania z tzw. utwardzaczami, tworzą przestrzenną sieć, która czyni te materiały sztywnymi, odpornymi chemicznie i mechanicznie powłokami, spoiwami czy materiałami konstrukcyjnymi. Ich ogromną zaletą jest możliwość mody-

fikacji właściwości utwardzonej kompozycji poprzez zmianę czynnika sieciującego lub też dodatek szerokiej gamy napełniaczy i modyfikatorów [1-5].

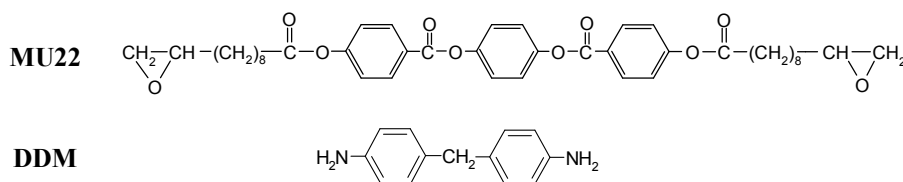
Wspomniane utwardzacze należą zwykle do grupy bezwodników i amin alifatycznych oraz aromatycznych, rzadziej stosuje się natomiast izocyjaniany, żywice fenolowo-formaldehadowe, a także zasady i kwasy Lewisa będące katalizatorami jonowej polimeryzacji grup epoksydowych [6]. Każda z tych grup związków posiada swoje wady i zalety, dlatego rodzaj środka sieciującego dobiera się w zależności od planowanego zastosowania wyrobu końcowego oraz warunków jego pracy i przetwórstwa. Możliwe jest również zastosowanie takiej kompozycji, która dzięki pewnym elementom strukturalnym sieci polimerowej, będzie posiadała właściwości uniepalniające lub chociaż zmniejszające palność. W tym celu można zastosować jako utwardzacz, np. pochodne związku zwanego DOPO (tlenek 9,10-dihydro-9-okso-10-fosfofenantrenu) [7].

Właściwości utwardzonej żywicy kontroluje się nie tylko przez dobór utwardzacza, ale także jego ilość. Badania dotyczące wpływu tej ilości na kinetykę sieciowania, jak i właściwości utworzonej sieci polimerowej są istotnym aspektem pogłębiania wiedzy dotyczącej żywic epoksydowych. W literaturze dostępne są wyniki takich testów dla wielu rodzajów i stosunków stechiometrycznych żywic epoksydowej z utwardzaczami, gdzie najczęściej wykorzystywaną substancją modelową jest eter diglicydyłowy dianu (DGEBA), stosowany także jako matryca kompozytów [7-15].

Poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych doprowadziły do prób wykorzystania ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych do wytwarzania różnego rodzaju wyrobów. Kompozycje te charakteryzują się obecnością w strukturze żywicy tzw. mezogenów, czyli fragmentów cząsteczki będących zwykle układami aromatycznymi połączonymi odpowiednimi grupami funkcyjnymi, gwarantującymi ich niezbędną sztywność [16]. W wyniku funkcjonalizowania związków ciekłokrystalicznych łańcuchami zawierającymi terminalne grupy epoksydowe otrzymuje się wspomniane ciekłokrystaliczne żywice, będące prekursorem usieciowanych sieci polimerowych [17]. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu ilości 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM) na właściwości tak zsyntezowanej żywicy epoksydowej.

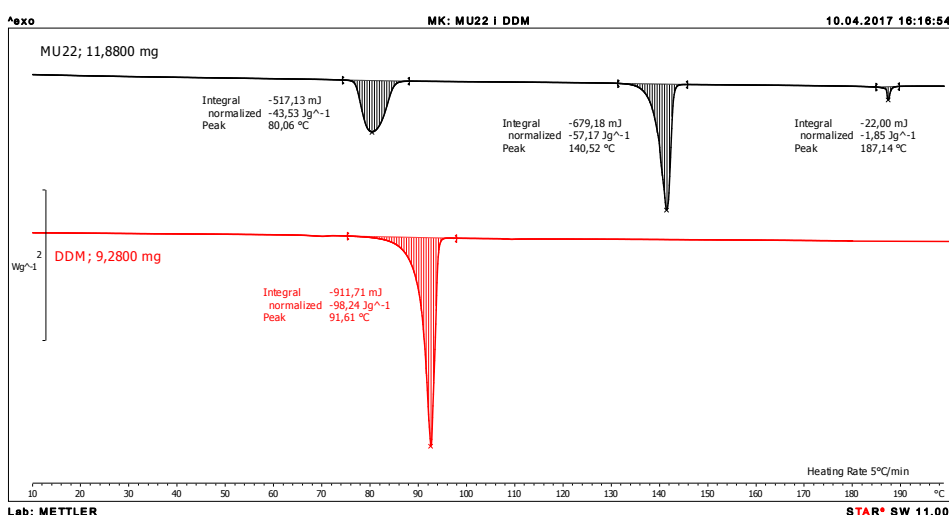
2. Wyniki i dyskusja

Zdecydowana większość prowadzonych do tej pory badań miała na celu określenie wpływu ilości utwardzacza na właściwości utwardzonej, klasycznej żywicy epoksydowej, dlatego wykonano testy używając żywicy ciekłokrystalicznej o roboczej nazwie MU22, której syntezę i charakterystykę podano w pracach [18-22]. Jako utwardzacz użyto 4,4'-diaminodifenylometanu (DDM). Przygotowano 3 kompozycje, do każdej z nich naważając kolejno 80, 100 i 120% utwardzacza w przeliczeniu na ilość grup epoksydowych w żywicy (próbki oznaczone kolejno jako 1/0,8; 1/1; 1/1,2).



Rys. 1. Wzory i oznaczenia składników badanej kompozycji

Analiza DSC niezmięszanych składników kompozycji pozwoliła określić temperatury przemian termicznych tych związków. Z termogramu DDM można odczytać temperaturę topnienia użytej aminy, która wynosi 90–94°C, natomiast krzywa termiczna monomeru MU22 przedstawia trzy endotermiczne przemiany. Pierwsza z nich, zachodząca w 80°C, odpowiada przejściu polimorficznemu, drugą opisano jako powstanie ciekłokrystalicznej fazy nematycznej (141°C), natomiast trzeci, najmniejszy pik charakteryzuje izotropizację monomeru zachodzącą w 187°C [18].

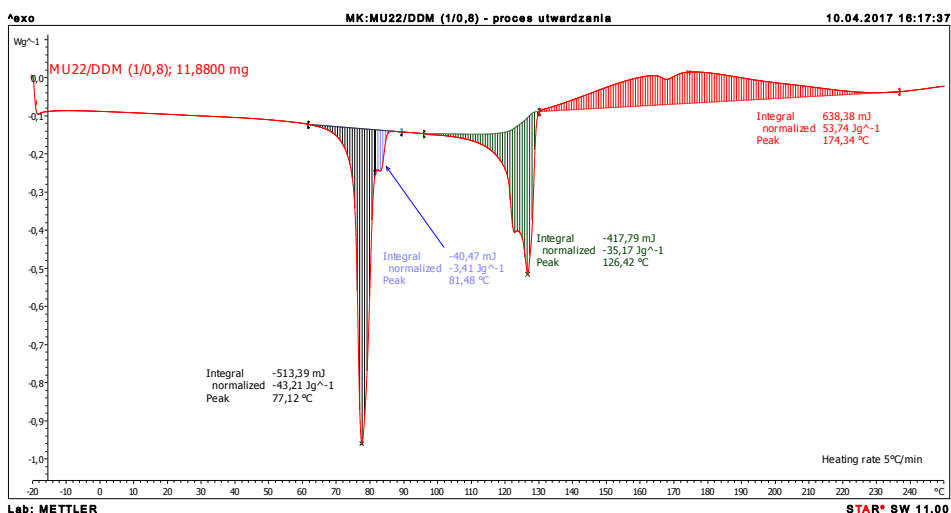


Rys. 2. Termogramy DSC monomeru MU22 i aminy DDM

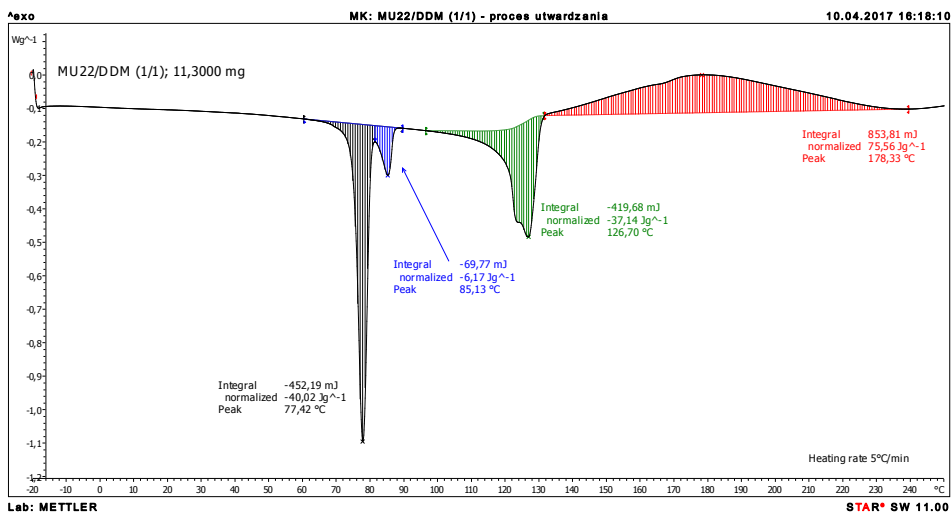
2.1. Analiza DSC procesu sieciowania ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej MU22 przy użyciu utwardzacza DDM

Termogramy badanych kompozycji, pokazane na Rys. 2-5, przedstawiają kolejno przemiany będące odpowiednio przemianą polimorficzną monomeru MU22, która nakłada się w pewnym stopniu z topnieniem utwardzacza – aminy DDM (75–89°C). Kolejny endotermiczny pik, z minimum w 124–126°C, przedstawia tworzenie fazy nematycznej monomeru, po której niemal natychmiast zaczyna się egzotermiczny proces sieciowania, zarejestrowany jako szeroki pik w zakresie temperatury ok. 130–225°C, z maksimum w ok. 175°C. Kształt krzywych termicznych, a także obliczone ciepła przemian wskazują na to, że im większa zawartość aminy, tym wyraź-

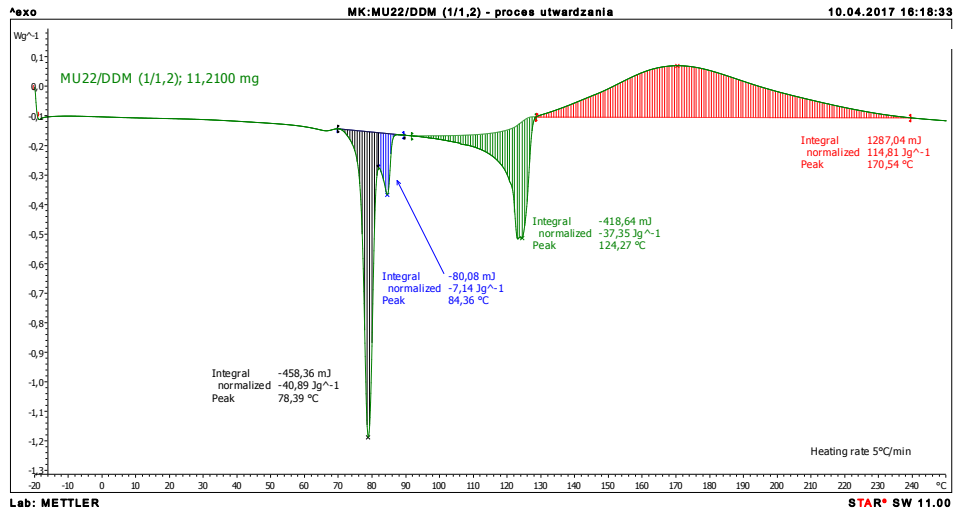
niejszy jest pik odpowiadający jej topnieniu, a także większa jest jej entalpia topnienia. Ilość utwardzacza ma także duży wpływ na ilość ciepła wydzielanego w trakcie reakcji sieciowania – rośnie ono wraz ze wzrostem udziału środka sieciującego w kompozycji (kolejno 53,74; 75,76 oraz 114,81 J/g).



Rys. 3. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/0,8)

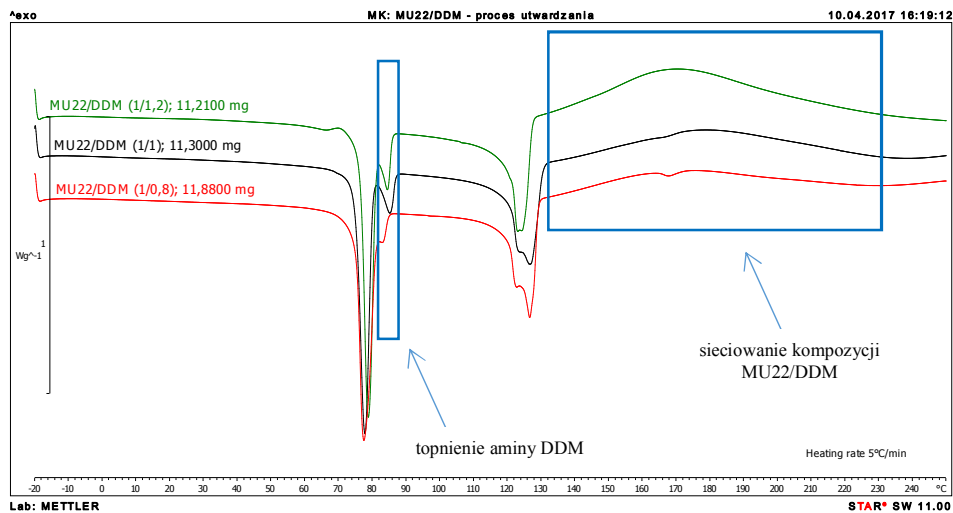


Rys. 4. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/1)



Rys. 5. Termogram DSC próbki MU22/DDM (1/1,2)

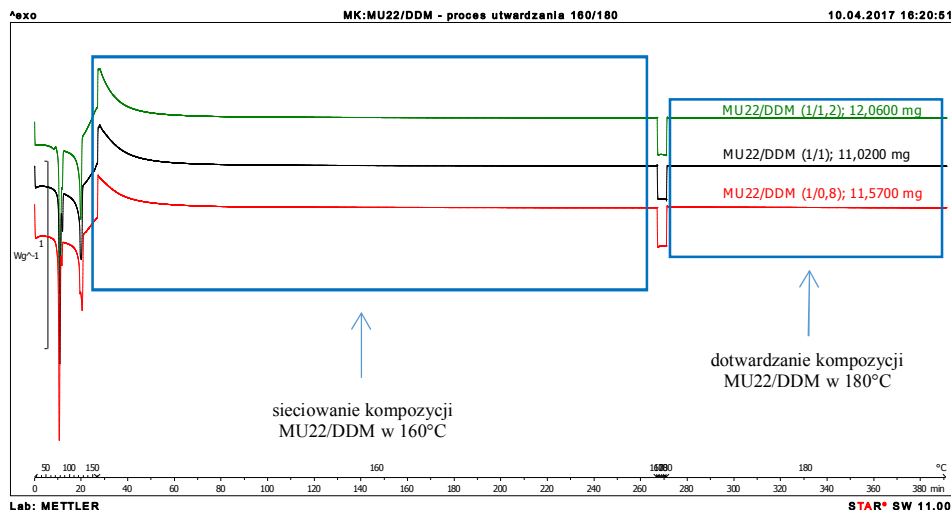
Dla lepszego zobrazowania różnic w intensywności oraz położeniu przemian termicznych badanych kompozycji przedstawiono je również na termogramie zbiorczym (Rys. 6.), który uwidacznia powiększenie piku topnienia aminy oraz reakcji sieciowania w próbkach z większą zawartością utwardzacza. Dodatkowo, w przypadku próbki 1/0,8, można zauważyć niewielki, endotermiczny pik w ok. 170°C związany prawdopodobnie z izotropizacją nadmiaru monomeru MU22.



Rys. 6. Zbiorczy termogram DSC badanych kompozycji MU22/DDM

Po wyznaczeniu entalpii i temperatur przemian zachodzących w trakcie ogrzewania badanej kompozycji, na podstawie wcześniej wykonanych badań [18], dobrano

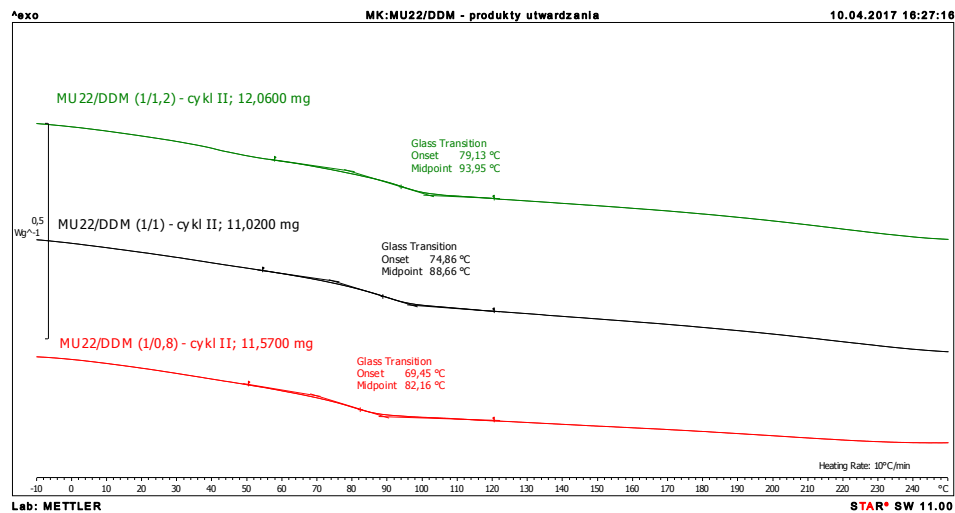
warunki utwardzania tych trzech układów MU22/DDM. Pierwszy etap reakcji prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 160°C, po czym następowało dwugodzinne dotwardzanie w 180°C. Wyniki tych analiz przedstawiono na Rys. 7.



Rys. 7. Termogramy DSC badanych kompozycji otrzymane w trakcie analiz zgodnych z dobrym programem utwardzania

W trakcie dogrzewania próbki do temperatury 160°C z szybkością 5°C/min pojawiają się piki opisanych wcześniej przemian – przejścia polimorficznego, topnienia aminy DDM, tworzenia nematyka i początek procesu utwardzania. Przebieg krzywych termicznych zdaje się wskazywać, że proces sieciowania biegnie najintensywniej na początku izotermicznego segmentu w 160°C, o czym świadczy wyraźny, stopniowo zanikający egzotermiczny pik. W trakcie procesu dosieciowania w 180°C praktycznie nie obserwuje się efektu egzotermicznego reakcji dotwardzania sieci polimerowej, jednak wcześniejsze badania jednoznacznie wskazują, że podniesienie temperatury do 180°C jest niezbędne do uzyskania pełnej konwersji grup funkcyjnych [22]. W celu wyznaczenia właściwości termicznych kompozycji po utwardzaniu wykonano drugi przebieg pomiarowy, w którym próbki ogrzewano do temperatury 250°C. Nie zarejestrowano żadnej egzotermicznej przemiany świadczącej o niecałkowitym przereagowaniu grup funkcyjnych składników kompozycji, wyznaczono natomiast temperatury zeszklenia badanych układów. Okazało się, że zmniejszenie ilości utwardzacza obniża temperaturę zeszklenia. Dla próbki z niedomiarem DDM wyniosła ona 82°C, dla próbki ze stechiometryczną ilością utwardzacza – 89°C, natomiast w przypadku nadmiaru utwardzacza – 94°C. Wartości te wskazują również na to, że nawet w przypadku stechiometrycznej ilości grup epoksydowych i aminowych atomów wodoru nie uzyskuje się pełnego przereagowania, prawdopodobnie ze względu na utrudniony przestrzennie kontakt tych grup funkcyjnych, szczególnie w końcowych chwilach trwania

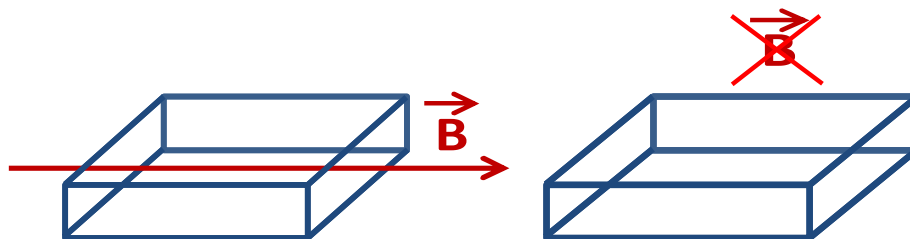
procesu. Nadmiar utwardzacza ułatwia ten kontakt, dlatego też możliwe jest uzyskanie produktu o gęstszym usieciowaniu, a więc o wyższej temperaturze zeszklenia.



Rys. 8. Drugie cykle pomiarowe DSC wszystkich badanych kompozycji

2.2. Przygotowanie próbek

Korzystając z dobranego programu temperaturowego (160°C /4 godz., 180°C/2 godz.), przeprowadzono utwardzanie próbek o badanych składach, o masie 100 mg. Próbkę naważono do form teflonowych o wymiarach 7,5 x 7,5 x 3 mm, umieszczono w jednorodnym polu magnetycznym o natężeniu 1,2 T. Linie sił pola magnetycznego skierowane były równoległe do największej powierzchni próbki. Równoległe sieciowano kompozycje MU22/DDM w takich samych warunkach temperaturowych bez obecności pola magnetycznego.

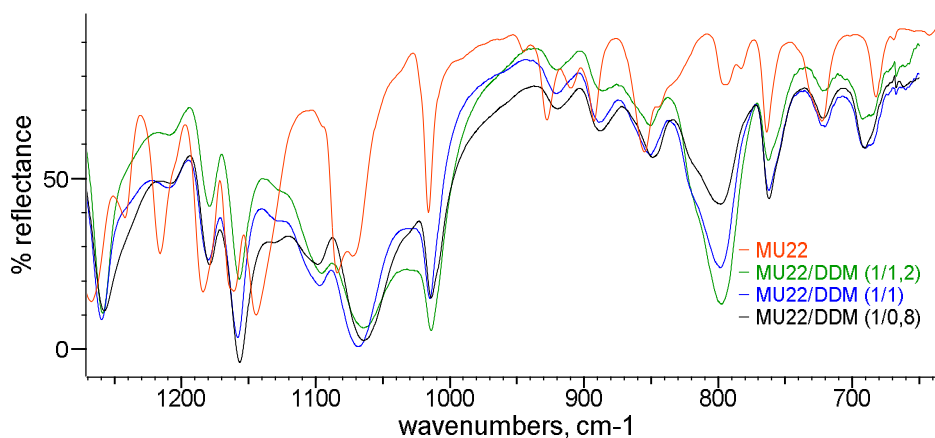


Rys. 9. Kierunek działania linii sił pola magnetycznego w trakcie utwardzania

Utwardzone w ten sposób próbki poddane były szeregowi analiz mających na celu określenie ich właściwości.

2.3. Ocena stopnia przereagowania na podstawie analizy FT-IR

Korzystając z faktu, iż intensywność pasm absorpcyjnych rośnie wraz ze zwiększeniem liczby określonych grup funkcyjnych w próbce przeprowadzono szacunkową ocenę stopnia przereagowania grup epoksydowych w badanych kompozycjach. Wykonano widma FT-IR monomeru i ATR-FT-IR wszystkich badanych kompozycji, utwardzanych zarówno w polu magnetycznym, jak i bez niego. Jako pasmo diagnostyczne wybrano to przy liczbie falowej ok. 920 cm^{-1} , opisane jako pasmo walencyjnych (rozciągających), asymetrycznych drgań wiązań grupy epoksydowej. Nie stwierdzono istotnej zależności między intensywnością pasm, a działaniem pola magnetycznego, dlatego dla poprawy przejrzystości, na Rys. 10. przedstawiono widma próbek utwardzanych bez pola magnetycznego.

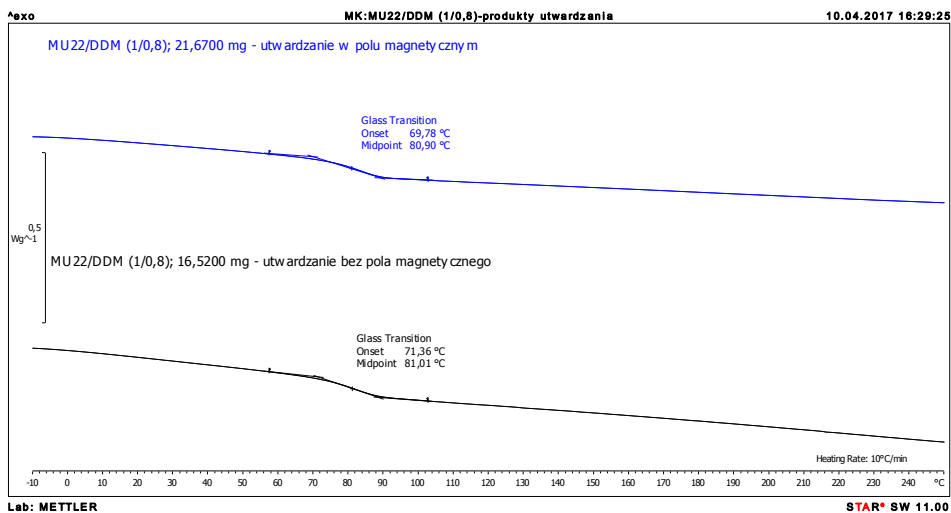


Rys. 10. Widma ATR-FT-IR monomeru MU22 oraz kompozycji utwardzanych bez pola magnetycznego

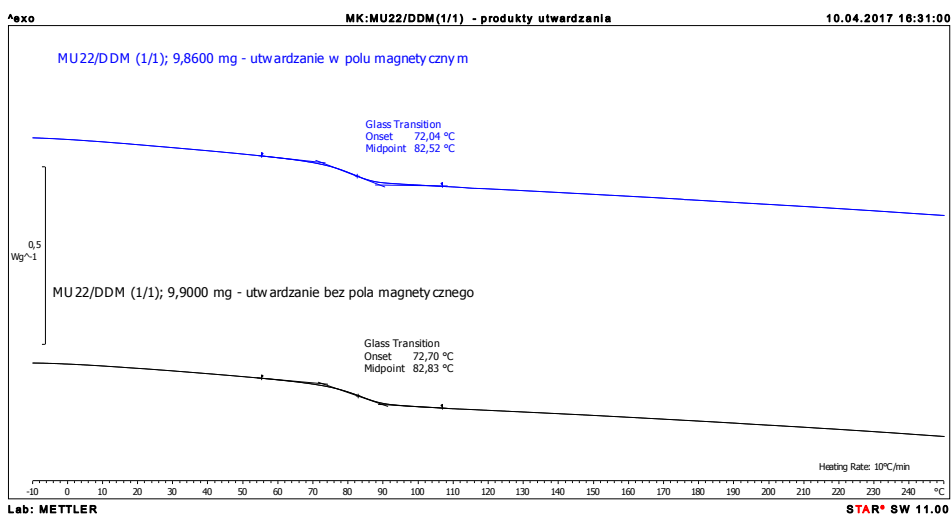
Analiza spektralna pozwoliła na stwierdzenie, że wzrost ilości utwardzacza powoduje większe przereagowanie grup epoksydowych. Należy jednak zauważyć, że obecne są resztkowe pasma pochodzące od nieprzereagowanych grup epoksydowych, nawet w przypadku użycia nadmiaru aminy. Tłumaczy się to względami stereycznymi, uniemożliwiającymi pełną konwersję tych ugrupowań [8].

2.4. Określenie właściwości termomechanicznych i termicznych utwardzonych kompozycji

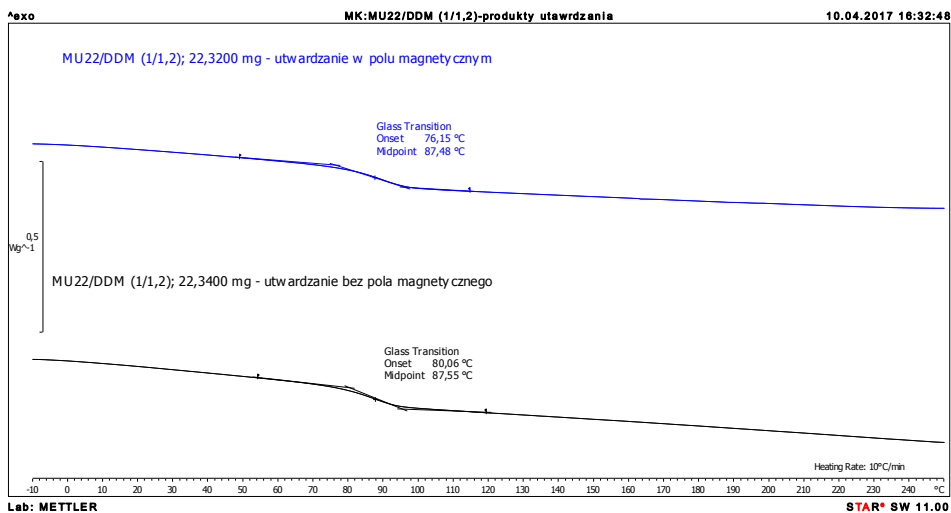
Próbki utwardzone zarówno w, jak i bez pola magnetycznego, poddano analizie DSC i DMA. Otrzymane z termogramów DSC wartości temperatury zeszklenia rosną wraz ze wzrostem ilości utwardzacza (kolejno $81,0$; $82,5$ i $87,5^\circ\text{C}$). Nie odnotowano istotnego wpływu pola magnetycznego na T_g otrzymanych sieci polimerowych.



Rys. 11. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/0,8) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

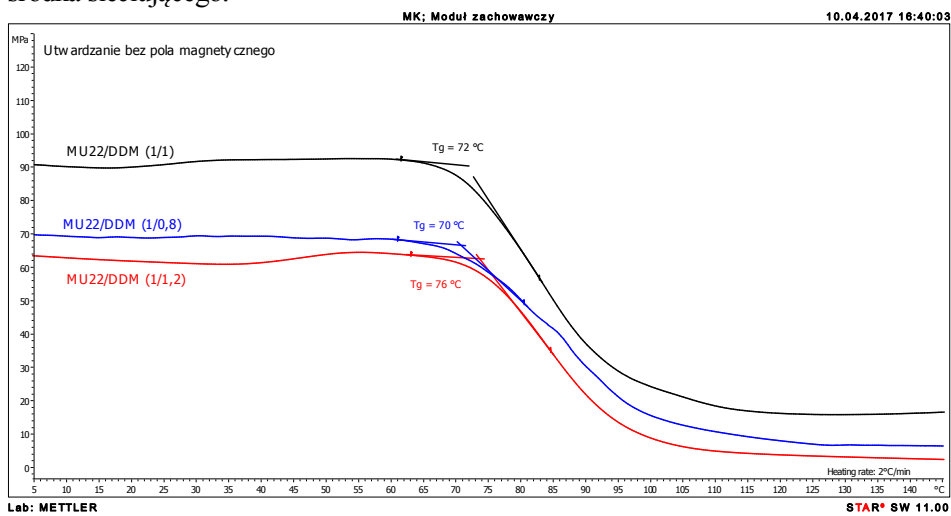


Rys. 12. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/1) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

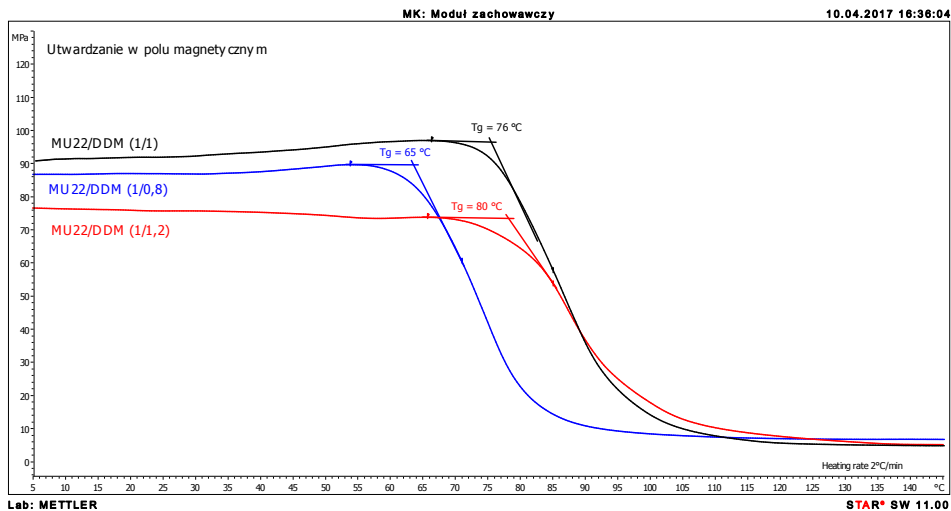


Rys. 13. Temperatury zeszklenia próbki MU22/DDM (1/1,2) utwardzonej bez i w polu magnetycznym

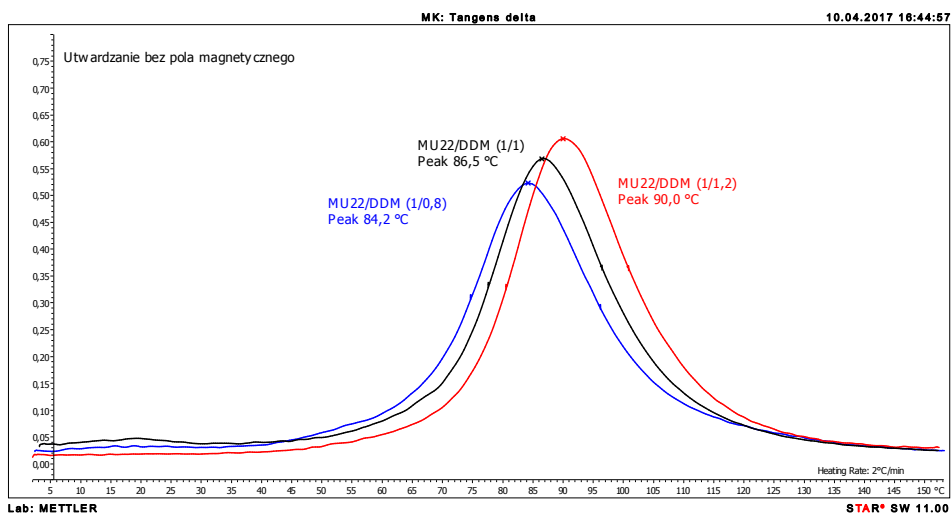
Analizy DMA potwierdziły zależność temperatury zeszklenia od ilości użytego środka sieciującego.



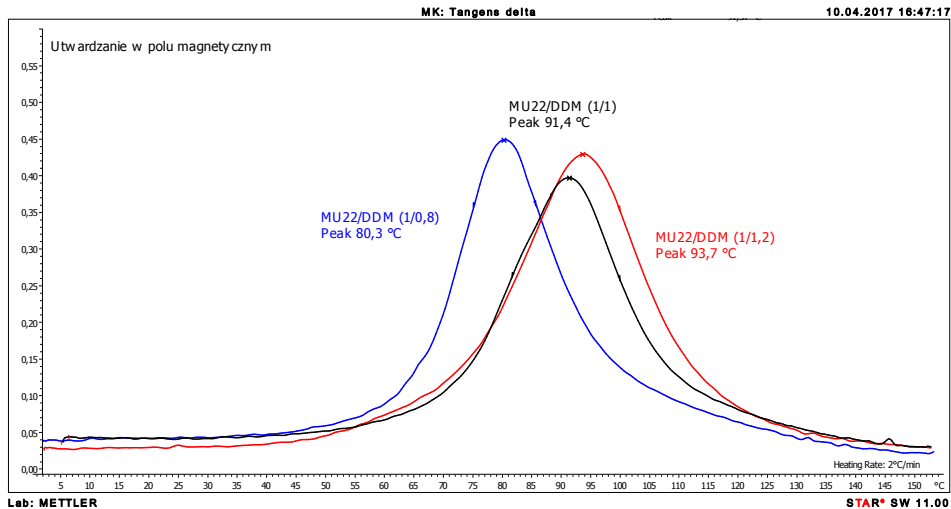
Rys. 14. Termogramy DMA – zmiany modułu zachowawczego w czasie ogrzewania kompozycji MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2), utwardzanych bez pola magnetycznego



Rys. 15. Termogramy DMA – zmiany modułu zachowawczego w czasie ogrzewania kompozycji MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) i MU22/DDM (1/1,2), utwardzanych w polu magnetycznym

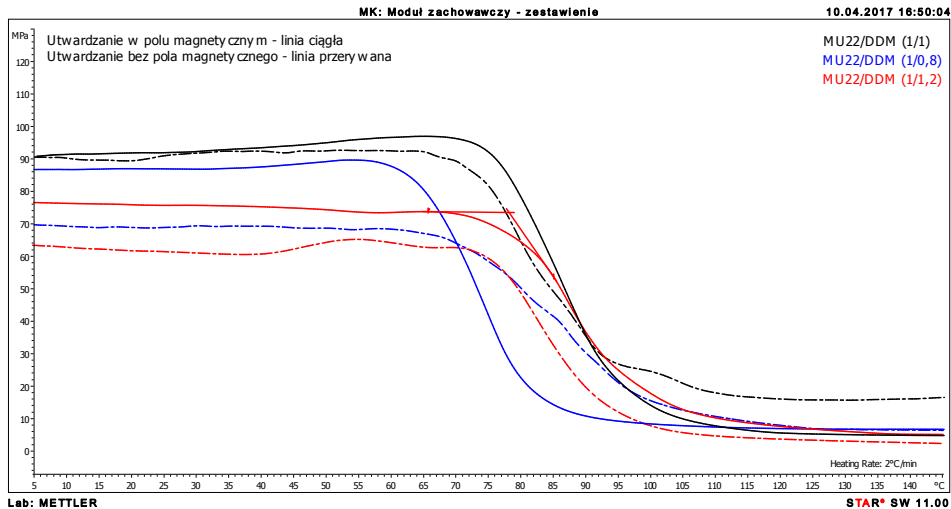


Rys. 16. Termogramy DMA – zmiany kąta stratności mechanicznej ($tg\delta$) w czasie ogrzewania badanych kompozycji utwardzanych bez pola magnetycznego



Rys. 17. Termogramy DMA – zmiany kąta stratności mechanicznej ($\text{tg}\delta$) w czasie ogrzewania badanych kompozycji utwardzanych w polu magnetycznym

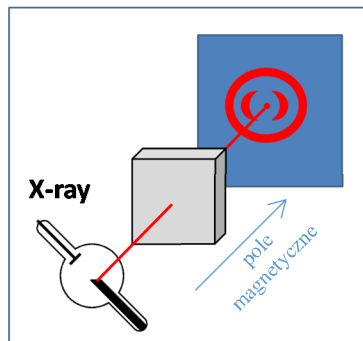
Przedstawione termogramy DSC i DMA pokazują jednocześnie różnice w wartości temperatury zeszklenia badanych próbek w zależności od przyjętej metodyki pomiarowej. Nie można porównywać wartości tych temperatur dlatego, że zostają one wyznaczone według różnych procedur (środek przegięcia krzywej DSC, maksimum $\text{tg}\delta$, skokowy spadek wartości modułu zachowawczego), jednak jak wspomniano wcześniej, każda z tych metod daje informacje o wzroście T_g przy wzroście udziału aminy w kompozycji. Zauważono również najwyższą wartość modułu zachowawczego w stanie szklistym dla próbek ze stechiometryczną ilością utwardzacza, najniższą natomiast w przypadku kompozycji z nadmiarem środka sieciującego. Prawidłowość ta utrzymuje się po przejściu w stan elastyczny tylko w przypadku kompozycji utwardzanych bez udziału pola magnetycznego. Przy jego obecności moduły zachowawcze mają zbliżone wartości bez względu na skład próbki. Dodatkowo dla mieszanin utwardzanych w polu magnetycznym odnotowano wyższe wartości modułów niż, dla ich odpowiedników sieciowanych bez pola magnetycznego, co może wskazywać na zmiany w ułożeniu mezogenicznych fragmentów cząsteczek, powodujące ich orientację i mechaniczne wzmocnienie powstałego polimeru (Rys. 18.). Można więc stwierdzić, że ciekłokrystaliczne żywice epoksydowe są podatne na działanie pola magnetycznego.



Rys. 18. Porównanie modułów zachowawczych próbek utwardzanych w polu magnetycznym oraz bez pola magnetycznego

2.5. Analiza rentgenograficzna WAXS

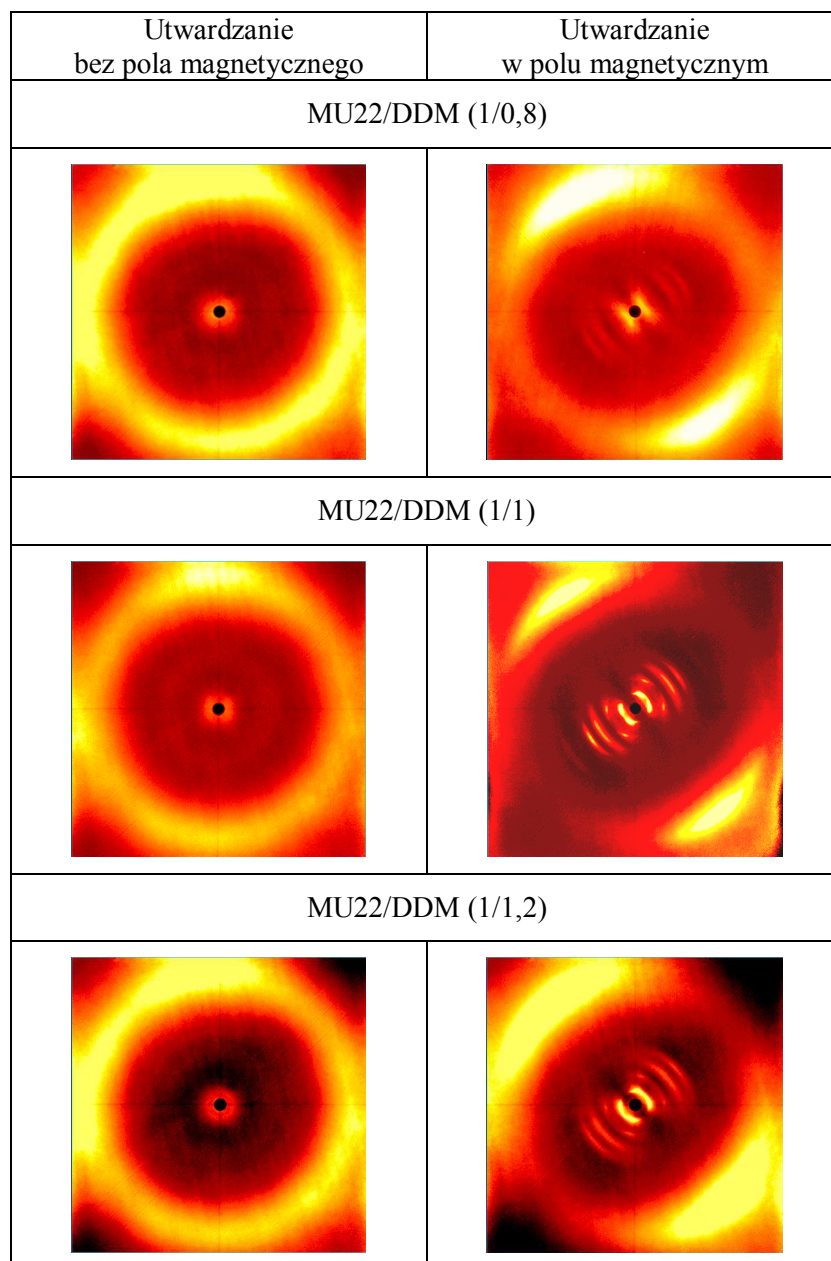
Przeprowadzono analizę WAXS utwardzonych próbek, które ustawiano w trakcie jej wykonywania zgodnie ze schematem umieszczonym na Rys. 19.



Rys. 19. Ustawienie próbek względem wiązki promieniowania rentgenowskiego w czasie analizy WAXS

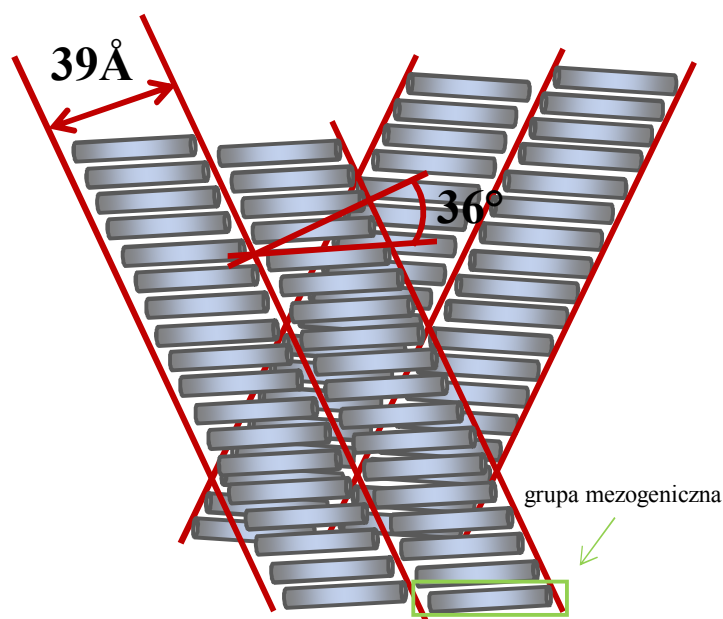
Zebrane na Rys. 20. rentgenogramy jednoznacznie potwierdzają wpływ pola magnetycznego na morfologię usieciowanego materiału. W przypadku próbek utwardzanych bez pola magnetycznego obserwuje się jedynie pojawianie się szerokokątowego sygnału w postaci pierścienia, natomiast w przypadku obecności pola magnetycznego rentgenogramy przedstawiają obraz dyfrakcyjny w postaci łuków lub par łuków, które świadczą o orientacji fragmentów ciekłokrystalicznych. Ponadto kształt tych obrazów i sposób ułożenia próbki podczas analizy pozwala stwierdzić, że

mezogeny mają tendencję do układania się w struktury warstwowe zgodnie z liniami sił pola magnetycznego.



Rys. 20. Rentgenogramy WAXS badanych kompozycji

Analiza WAXS wskazuje, że w wyniku utwardzania w polu magnetycznym otrzymano próbki o strukturze charakterystycznej dla smektyka C. Ponadto możliwe było ustalenie wysokości warstwy oraz jej nachylenia względem płaszczyzny prostopadłej do tworzącej, ograniczającej warstwy. Wysokość tę ustalono na ok. 39 \AA , a kąt nachylenia na 36° . Schemat powstałej skośnej fazy smektycznej C przedstawiono na Rys. 21.



Rys. 21. Schematyczne przedstawienie parametrów otrzymanej fazy smektycznej C SmC

2.6. Podsumowanie

Przeprowadzono analizę procesu sieciowania kompozycji MU22/DDM o trzech różnych składach. Stwierdzono, że zmiany ilości utwardzacza są przyczyną odmiennych właściwości otrzymanej sieci polimerowej. Jego zwiększony udział powoduje wzrost temperatury zeszklenia oraz gęstości usieciowania (stopnia przereagowania grup funkcyjnych). Zmianą ilości użytego DDM można kontrolować wartości modułu zachowawczego – najwyższy moduł otrzymuje się przy stosunku stechiometrycznym aktywnych grup funkcyjnych żywicy i utwardzacza, najniższy natomiast przy nadmiarze aminy. Potwierdzono wpływ pola magnetycznego na morfologię otrzymanego materiału oraz stwierdzono, że w wyniku sieciowania z fazy nematycznej obecnej w żywicy powstaje, bardziej uporządkowana, faza smektyczna C, której parametry zostały określone. Pole magnetyczne ma wpływ na uporządkowanie molekularne materiału, nie odnotowano natomiast jego oddziaływania na właściwości termiczne sieci polimerowej.

3. Część eksperymentalna

3.1. Materiały i aparatura

- Ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa MU22 zsyntezowana w Katedrze Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej [16]
- 4,4'-diaminodifenylometan (DDM), 97%, Fluka
- dyfraktometr rentgenowski NanoStar U firmy Bruker, wyposażony w dwuwymiarowy detektor (Simens) 1024x1024 pikseli,
- kalorymetr Mettler Toledo DSC 822^e z oprogramowaniem Star^e System z elementem chłodzącym, intracoolerem HAAKE K90/MT,
- prasa do sprasowania tygli,
- spektrometr Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific,
- tygle aluminiowe z kołkiem naprowadzającym 40μl,
- urządzenie do wytwarzania jednorodnego pola magnetycznego RTM-1, firmy P.P.U.H „REMEL” S.C., Nowy Targ,
- waga analityczna Mettler Toledo AG135,
- wzorce kalibracyjne - ind i cynk.

3.2. Przygotowanie próbek

W skład badanych kompozycji wchodziła ciekłokrystaliczna żywica epoksydowa MU22 oraz utwardzacz DDM. Sporządzono trzy kompozycje o następującym składzie:

- I. MU22/DDM (1/1,2),
- II. MU22/DDM (1/1),
- III. MU22/DDM (1/0,8).

I i III to mieszaniny odpowiednio z 20% nadmiarem i niedomiarem czynnika sieciującego, natomiast próbka II zawierała równomolową ilość reagentów. Do każdej naważki dodano aceton. W celu uzyskania homogenicznych roztworów próbki wytrząsano przez 60 min. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Przygotowane w ten sposób kompozycje, po roztarciu, poddano kolejnym badaniom oraz procesowi sieciowania w dobranych warunkach temperaturowych, bez i w polu magnetycznym. Do utwardzania w polu magnetycznym wykorzystano urządzenie RTM-1; próbki utwardzono w polu o indukcji pola magnetycznego wynoszącej 1,2 T.

3.3. Analiza termiczna DSC

Analizę DSC procesu sieciowania, wpływ ilości utwardzacza na jego przebieg oraz wybrane właściwości kompozycji MU22 wykonano za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego DSC822^e firmy Mettler Toledo. Wszyst-

kie analizy przeprowadzono w atmosferze azotu; przepływ przez celę pomiarową wynosił 60 ml/min. Kalibrację aparatu wykonano przy użyciu wzorców, którymi były In i Zn.

Analizy wykonywano według dwóch programów temperaturowych:

1. -10-250°C (5°C/min lub 10°C/min)
2. 0-160°C (5°C/min)|160°C (4h)|160-180°C (5°C/min)|180°C (2h)

3.4. Analiza FT-IR

Widma absorpcyjne w zakresie 4000-400 cm⁻¹ zostały wykonane przy użyciu spektrometru Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific. Próbkę MU22 przygotowano w postaci transparentnej tabletki poprzez utarcie ok. 1 mg MU22 ze 199 mg KBr i sprasowanie. Widma FT-IR techniką ATR utwardzonych kształtek kompozycji MU22/DDM wykonywano na przystawce diamentowej, na tym samym aparacie.

3.5. Analiza rentgenograficzna WAXS

Szerokokątową analizę rentgenograficzną wykonano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego NanoStar U firmy Bruker typu WAXS (kąąt obserwacji 2θ do 28°), pracującego z lampą miedzową, generującą promieniowanie o długości 1,54 Å. Analizy wykonano w geometrii transmisyjnej. Optyka przyrządu pozwala na uzyskanie wiązki równoległej o średnicy ok. 500 μm. Aparat wyposażony był w detektor dwuwymiarowy.

3.6. Analiza termomechaniczna DMA

Właściwości termomechaniczne próbek scharakteryzowano metodą dynamicznej analizy mechanicznej DMA, wykorzystując analizator firmy Mettler Toledo DMA/SDTA861^e z oprogramowaniem Star^e System. Podczas analiz próbki ogrzewano z szybkością 2 K/min., w trybie ściskania. Warunki analiz były następujące:

- zakres temperatury: 0-150°C,
- amplituda odkształcenia: 2,5 μm,
- amplituda siły: 2,5 N,
- częstotliwość odkształcenia: 1 Hz.

Podziękowania

Podziękowania dla Pani Małgorzaty Pawul, która wykonała część badań w ramach pracy magisterskiej pod opieką Pani Beaty Mossety-Leszczak oraz dla Pana Piotra Szałańskiego za wykonanie pomiarów WAXS.

Literatura

- [1] Dyakonov T., Chen Y., Holland K., Drbohlav J., Burns D., Velde D. V., Seib L., Soloski Edward J., Kuhn J., Mann Patrick J., Stevenson William T. K., *Polym. Degrad. Stab.*, 53, 1996, 217-242.
- [2] Carsten Z., Mülhaupt R., Finter J., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1999, 661-670.
- [3] Czup P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., 2002. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa.
- [4] Yeo, H., Md. Islam A., You N-H., Ahn S., Goh M., Hahn J. R., Jang S. G., *Compos. Sci. Technol.*, 14, 2017, 99-105.
- [5] Lu Y., Zeng X., Jia D., Mei S., Zhang P. Cheng J., Li Q., Wen X., Cai Z., *Polym. Compos.* Przyjęte do druku: DOI 10.1002/pc.24298.
- [6] Bereska B., Iłowska J., Czaja K., Bereska A., *Przemysł Chemiczny*, 93, 2014, 443-448.
- [7] Matsukawa M., Nagai I., *J. Acoust. Soc. Am.*, 99, 1996, 2110-2115.
- [8] Meyer F., Sanz G., Eceiza A., Mondragon I., Mijović J., *Polymer*, 36, 1995, 1407-1414.
- [9] Fernandez-Nograro F., Valea A., Llano-Ponte R., Mondragon I., *Eur. Polym. J.*, 32, 1996, 257-266.
- [10] Franco M., Mondragon I., Bucknall C. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 1999, 427-434.
- [11] Guerrero P., De La Caba K., Valea A., Corcuera M. A., Mondragon I., *Polymer*, 37, 1996, 2195-2200.
- [12] Andrés M. A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1998, 183-191.
- [13] Gude M. R., Prolongo S. G., Ureña A., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 108, 2012, 717-723.
- [14] Choi J., Harcup J., Yee Albert F., Zhu Q., Laine Richard M., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2001, 11420-11430.
- [15] Frank K., Wiggins J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 2013, 264-276.
- [16] Galina H., *Fizykochemia polimerów*, 1998. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.
- [17] Mossety-Leszczak B., Włodarska M., *Liquid Crystallinity in Polymers - Liquid Crystalline Epoxy Resins*, in: Iwan A., Schab-Balcerzak E. (Eds.), *Liquid Crystalline Organic Compounds and Polymers as Materials of the XXI Century: From Synthesis to Applications*, Transworld Research Network, Kerala, India, 2011, 125-152
- [18] Perchacz M., 2009. Otrzymywanie kompozytów polimerowych z ciekłokrystalicznych żywic epoksydowych i wybranych napełniaczy, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska.
- [19] Depa D., 2014. Synteza hybrydowych polimerów nieorganiczno - organicznych potencjalnych właściwościach biokompatybilnych, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.
- [20] Szumierz A., 2014. Ocena wpływu pola magnetycznego na przebieg reakcji utwardzania kompozycji z ciekłokrystaliczną matrycą epoksydową, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.

- [21] Lemiech S., 2015. Określenie wpływu pola magnetycznego na morfologię kompozycji ciekłokrystalicznej żywicy epoksydowej, Praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.
- [22] Potrząsaj M., 2005. Materiały organiczne zdolne do samoorganizacji na poziomie molekularnym, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.

DETERMINATION OF THE EFFECT OF STOICHIOMETRY ON CURING AND SELECTED PROPERTIES OF THE LIQUID CRYSTALLINE EPOXY RESIN COMPOSITIONS

S u m m a r y

The crosslinking process of the liquid-crystalline epoxy resin bis[4-(10,11-epoxyundecanoyloxy)benzoate] *p*-phenylene was described. The aromatic amine 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) was used as a curing agent. The stoichiometry of MU22/DDM composition was varied; the molar ratio of amine hydrogen - epoxy groups ranged from 0,8 to 1,2. The reaction was monitored by differential scanning calorimetry (DSC), conversion was estimated using ATR-FTIR spectroscopy. The crosslinking process was carried out without and with magnetic field. The thermal, thermomechanical properties and morphology of MU22/DDM (1/0,8), MU22/DDM (1/1) and MU22/DDM (1/1,2) compositions were studied with use of DSC, DMA and WAXS techniques. Orientation of mesogenic groups in magnetic field was confirmed during WAXS analysis.

Keywords: Differential scanning calorimetry DSC, cross-linking, aromatic amine, dynamic mechanical analysis DMA, magnetic field, WAXS

Przesłano do redakcji: 24.04.2017

Przyjęto do druku: 18.05.2017

MODELOWANIE POLIMERYZACJI STOPNIOWEJ MONOMERU AB₂. PORÓWNANIE METOD STATYSTYCZNEJ I KINETYCZNEJ

Elżbieta SKÓRA, Henryk GALINA*

Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 12, tel. +48 603 950 952, e-mail: hgal@prz.edu.pl

Streszczenie

Wykorzystano dwie metody modelowania procesów polimeryzacji: metodę statystyczną i kinetyczną do obliczenia parametrów molekularnych: liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów hiperrozgałęzionych, powstających w polimeryzacji stopniowej symetrycznych monomerów typu AB₂. Obliczenia prowadzono dla monomeru, który reagował z efektem podstawienia, tj. po przereagowaniu „pierwszej” grupy B w jednostce monomerycznej, reaktywność „drugiej” grupy ulegała zmianie. Inaczej, niż w przypadku modelowania polimeryzacji innych monomerów o funkcyjności większej, niż 2, wagowo średnie stopni polimeryzacji obliczone dwiema alternatywnymi metodami nie różniły się od siebie, niezależnie od wielkości efekty podstawienia.

Słowa kluczowe: polimery hiperrozgałęzione, polimeryzacja stopniowa, metoda statystyczna, metoda kinetyczna, modelowanie

1. Wstęp

Niedawno ukazała się publikacja [1], w której przedstawione zostały alternatywne modele polimeryzacji stopniowej monomerów typu AB₂. Polimeryzacja takich monomerów, prowadzi do otrzymania polimerów hiperrozgałęzionych [2]. Monomery tego typu zbudowane z organicznego rdzenia, do którego przyłączone są grupy funkcyjne A i B, zdolne do reagowania ze sobą, np. grupy karboksylowe (A) i aminowe (B), karboksylowe (A) i hydroksylowe (B) itp. Obydwa opisane modele wykorzystują te same, tzw. klasyczne założenia dotyczące przebiegu polimeryzacji, a mianowicie [3]:

- reaktywność grup funkcyjnych nie zależy od wielkości cząsteczki, do której grupy są przyłączone,
- reakcje przebiegają zgodnie z prawem działania mas
- nie występują reakcje wewnątrzcząsteczkowe.

Pierwsze dwa założenia są dobrze spełnione w większości rzeczywistych układów polimeryzacyjnych, natomiast całkowitego wyłączenia reakcji wewnątrzcząsteczkowych, prowadzących do powstawania cząsteczek zawierających cykle, nie sposób. Tym niemniej, udokumentowane zostało pojawianie się pewnej liczby cykli dopiero przy dużym stopniu przereagowania, przekraczającym 90% grup typu A. Różnica pomiędzy alternatywnymi modelami polimeryzacji hiperrozgałęzionej monomeru typu AB₂ polega na przyjęciu różnych filozofii obliczania średnich stopni polimeryzacji powstającego polimeru w funkcji konwersji grup A. **Metoda statystyczna** posługuje się, w ogólnym przypadku, układem równań kinetycznych, opisujących zmiany stężeń (ułamków molowych) poszczególnych form merów, jakie występują w polimerze. Zestaw stężeń wszystkich możliwych typów merów jest następnie wykorzystany do generowania rozkładu stopni polimeryzacji (wielkości) cząsteczek powstającego polimeru. Wynikiem modelowania są zwykle średnie stopnie polimeryzacji makrocząsteczek, liczbowo średni i wagowo średni stopień polimeryzacji, ewentualnie wyższe średnie stopnie polimeryzacji, ilustrujące uzyskany rozkład.

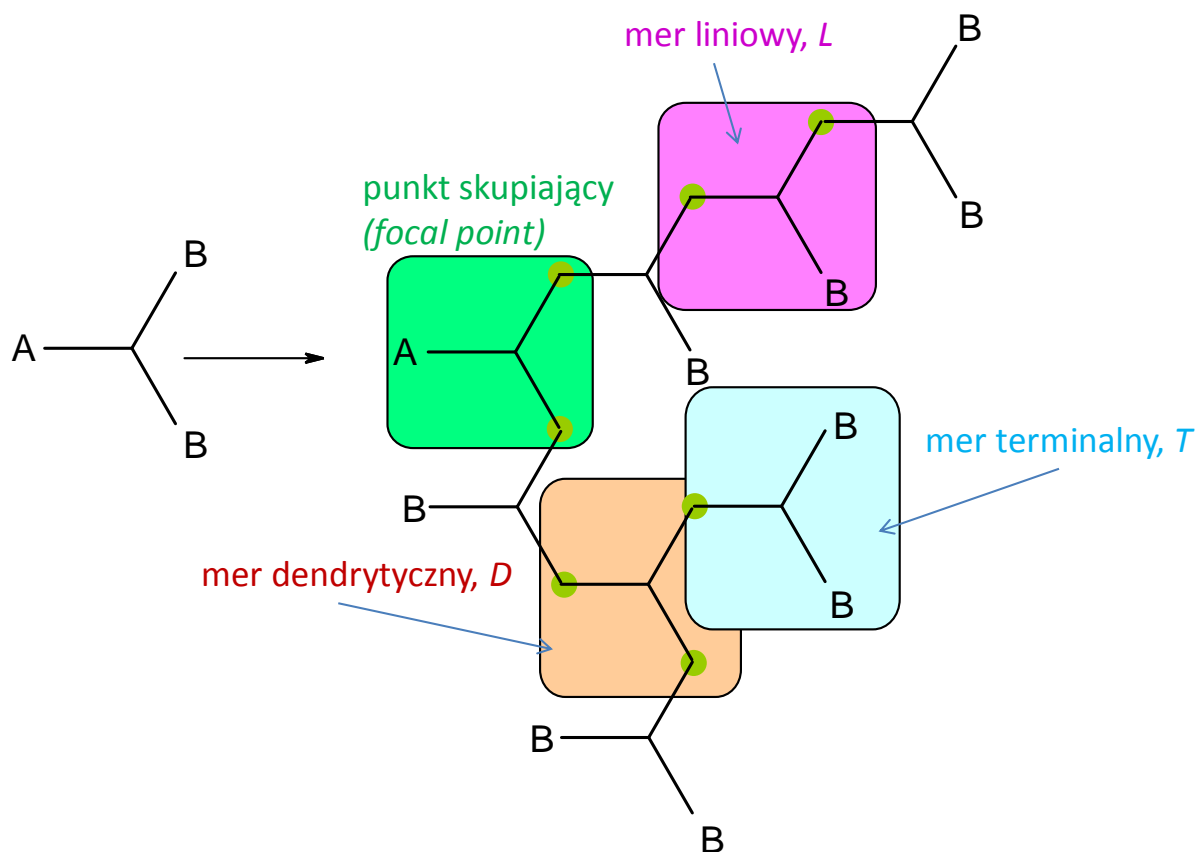
Z kolei **metoda kinetyczna** także posługuje się zestawem równań kinetycznych, ale równania kinetyczne dotyczą całych cząsteczek, opisanych zestawem kilku parametrów, charakteryzujących ich wielkość i reaktywność, a nie, jak w metodzie statystycznej, tylko poszczególnych merów. W metodzie kinetycznej rozważać należy nieskończony układ kinetycznych równań różniczkowych i konieczne jest stosowanie specjalnych zabiegów matematycznych, by wyliczyć średnie stopnie polimeryzacji.

Jeszcze w latach 1980-tych wykazano [4,5], że w przypadku homopolimeryzacji stopniowej monomeru typu A3, w którym grupy A mogą reagować ze sobą, wyniki obliczone metodą kinetyczną nie są takie same, jak wyliczone metodą statystyczną. Obliczone tymi metodami stężenia poszczególnych typów merów, a także liczbowo średnie stopnie polimeryzacji były, odpowiednio, takie same, natomiast wagowo i wyższe średnie stopnie polimeryzacji różniły się od siebie. Także stopnie przereagowania w punkcie żelowania, wyliczone dwiema metodami były różne. Jedynym wyjątkiem, kiedy otrzymano takie same wyniki stosując obie metody modelowania, był przypadek, w którym reaktywność wszystkich grup A w monomerze była jednakowa i niezależna od stopnia przereagowania (polimeryzacja przypadkowa).

W niniejszej pracy przedstawione są wyniki modelowania polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂, z wyłączeniem możliwości tworzenia wiązań wewnątrzcząsteczkowych i z uwzględnieniem tzw. efektu podstawienia w najbliższym sąsiedztwie (first shell substitution effect) dla grup typu B. Efekt ten polega na tym, że obie grupy B w (mono)merze mają takie samo prawdopodobieństwo przereagowania (są symetryczne), ale reaktywność grupy B zmienia się, kiedy druga z nich przereagowała. Nie rozważano efektu zmiany reaktywności grup B po przereagowaniu grupy A.

2. Część teoretyczna

W polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂ powstaje polimer silnie rozgałęziony, który powszechnie nazywany jest polimerem hiperrozgałęzionym. Proces ten zilustrowano schematycznie na rys.1.



Rys. 1. Schemat powstawania polimeru hiperrozgałęzionego w homopolimeryzacji monomeru AB₂, wraz z zaznaczonymi typami merów

Fig. 1. Schematic representation of hyperbranched polymer formation in homopolymerization of an AB₂ monomer with types of units shown

Reakcje pomiędzy poszczególnymi typami merów opisuje dwanaście równań:

1. $[ABB] + [ABB] \xrightarrow{4k} [aBB] + [ABb]$
2. $[ABB] + [aBB] \xrightarrow{2k} [aBB] + [aBb]$

3. $[ABB] + [ABb] \xrightarrow{\beta k} [aBB] + [Abb]$
4. $[ABB] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [aBB] + [abb]$
5. $[ABb] + [ABB] \xrightarrow{2k} [aBb] + [ABb]$
6. $[ABb] + [ABb] \xrightarrow{2\beta k} [aBb] + [Abb]$
7. $[ABb] + [aBB] \xrightarrow{2k} [aBb] + [aBb]$
8. $[ABb] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [aBb] + [abb]$
9. $[Abb] + [ABB] \xrightarrow{2k} [abb] + [ABb]$
10. $[Abb] + [ABb] \xrightarrow{\beta k} [abb] + [Abb]$
11. $[Abb] + [aBB] \xrightarrow{2k} [abb] + [aBb]$
12. $[Abb] + [aBb] \xrightarrow{\beta k} [abb] + [abb]$

W równaniach tych poszczególne mery oznaczono trzema literami. Wielka litera reprezentuje grupę funkcyjną meru, która jeszcze nie przereagowała, zaś mała, grupę, która przereagowała, tworząc wiązanie. Grupa A reaguje z „pierwszą” grupą B w (mono)merze ze stałą szybkości k . Efekt podstawienia powoduje, że reakcja pomiędzy grupą A, a „drugą” grupą B w merze przebiega ze stałą szybkości βk . Oznacza to, że mnożnik β jest tutaj miarą efektu podstawienia.

Można teraz sformułować równania szybkości pojawiania się i zaniku poszczególnych typów merów. Powstały układ równań różniczkowych ma postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[ABB]}{kdt} = -[ABB]\{2(2[ABB] + [ABb] + [Abb] + [aBB]) + \beta([ABb] + [aBb])\} \\ \frac{d[ABb]}{kdt} = 2[ABB]([ABb] + [Abb]) - [ABb]\{2[aBB] + \beta([ABB] + 2[ABb] + [aBb] + [Abb])\} \\ \frac{d[Abb]}{kdt} = \beta[ABb]([ABB] + [ABb]) - [Abb](2[ABB] + 2[aBB] + \beta[aBb]) \\ \frac{d[aBB]}{kdt} = [ABB](2[ABB] + \beta[ABb] + \beta[aBb]) - 2[aBB]([ABb] + [Abb]) \\ \frac{d[aBb]}{kdt} = 2[ABB]([aBB] + [ABb]) + [ABb](\beta[ABb] + 4[aBB]) + 2[Abb][aBB] - \beta[aBb]([ABB] + [Abb]) \\ \frac{d[abb]}{kdt} = \beta[ABB][aBb] + \beta[ABb]([Abb] + [aBb]) + 2[Abb]([ABB] + [aBB] + \beta[aBb]) \end{array} \right. \quad (1)$$

W tych równaniach symbole w nawiasach kwadratowych oznaczają udziały molowe poszczególnych typów merów. Warunki początkowe dla $t = 0$ są następujące $[ABB] = 1$, a pozostałe udziały molowe są równe 0.

Dalsze obliczenia wykorzystują statystyczną teorię procesów gałązkowych [6,7]. W teorii tej wykorzystuje się obliczone ułamki molowe poszczególnych typów merów do sformułowania funkcji tworzącej prawdopodobieństwa dla merów umieszczonych w zerowej generacji drzewa molekularnego [1]:

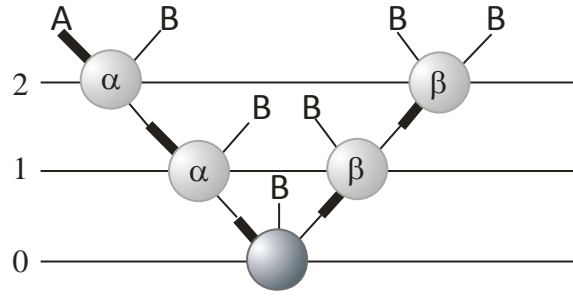
$$F_0(s) = [ABB] + [aBB]s_\alpha + [ABb]s_\beta + [aBb]s_\alpha s_\beta + [Abb]s_\beta^2 + [abb]s_\alpha s_\beta^2 \quad (2)$$

W tej kluczowej funkcji s_α i s_β są zmiennymi pomocniczymi, które nie mają znaczenia fizycznego, a wskazują jedynie na typ gałęzi, jaką tworzy mer umieszczony w zerowej generacji drzewa molekularnego. Wygodnie jest traktować te zmienne jako wektor algebraiczny $\mathbf{s} = (s_\alpha \ s_\beta)^T$.

Dla generacji 1. i wyższych drzewa molekularnego funkcje tworzące obliczamy ze wzorów:

$$F_{1\alpha}(\mathbf{s}) = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial s_\beta}}{\frac{\partial F_0}{\partial s_\beta}|_{s=1}} = \frac{[ABb] + [aBb]s_\alpha + 2[Abb]s_\beta + 2[abb]s_\alpha s_\beta}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} \quad (3)$$

$$F_{1\beta}(\mathbf{s}) = \frac{\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha}}{\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha}|_{s=1}} = \frac{[aBB] + [aBb]s_\beta + [abb]s_\beta^2}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \quad (4)$$



Rys. 2. Sposób konstrukcji drzewa molekularnego, przedstawiającego losowo wybrany pentamer i umieszczenie jednego z jego merów w zerowej generacji [1]

Fig. 2. Construction of a molecular tree representing a randomly selected pentamer with one of its units placed in zeroth generation [1]

Wagowo średni stopień polimeryzacji jest obliczany w kaskadowej teorii w standardowy sposób [6], ze wzoru (5)

$$\bar{P}_w = 1 + F'_0 [I - F'_1]^{-1} \mathbf{j} \quad (5)$$

w którym: $\mathbf{j}^T = (1 \ 1)$

$$F'_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial s_\alpha} \right)_{s=(1)} = \begin{bmatrix} [aBb] + [aBb] + [abb] \\ [ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb] \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[aBb] + 2[abb]}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} & \frac{2[Abb] + 2[abb]}{[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb]} \\ 0 & \frac{[aBb] + 2[abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Dla uproszczenia wzorów wstawiano wartość $[ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[abb] = M_\alpha$ oraz obliczono $I - F'_1$, gdzie I jest macierzą jednostkową:

$$F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[aBb] + 2[abb]}{M_\alpha} & \frac{2[Abb] + 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBb] + 2[abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$I - F'_1 = \begin{bmatrix} \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} & \frac{-2[Abb] - 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Dla obliczenia odwrotności macierzy obliczono wyznacznik:

$$D = \det |I - F'_1| = \begin{vmatrix} \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} & \frac{-2[Abb] - 2[abb]}{M_\alpha} \\ 0 & \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} \end{vmatrix} \quad (10)$$

$$D = \frac{([ABb] + 2[Abb]) \cdot ([aBB] - [abb])}{M_\alpha \cdot ([aBB] + [aBb] + [abb])} \quad (11)$$

i, w rezultacie

$$[I - F'_1]^{-1} = \frac{1}{|D|} \cdot \begin{bmatrix} \frac{[aBB] - [abb]}{[aBB] + [aBb] + [abb]} & 0 \\ \frac{2[Abb] + 2[abb]}{M_\alpha} & \frac{[ABb] + 2[Abb]}{M_\alpha} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Tak, więc wagowo średni stopień polimeryzacji wyraża się wzorem:

$$\bar{P}_w = \frac{D + [aBB] + [abb] + 4[Abb] + [ABb]}{D} \quad (13)$$

Liczbowo średni stopień polimeryzacji wyraża się wzorem [6]:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \mathbf{j}^T F'_0 / 2} \quad (14)$$

Po podstawieniu $\mathbf{j}^T = (1 \ 1)$, wykorzystując wzór (6), otrzymuje się wyrażenie

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p} \quad (15)$$

w którym

$$p = \frac{1}{2} ([ABb] + [aBb] + 2[Abb] + 2[aBb] + 3[abb]) \quad (16)$$

Nietrudno dostrzec, że człon w nawiasie, po prawej stronie równania, jest liczbą grup funkcyjnych, które przereagowały, podzieloną przez całkowitą liczbę merów w układzie polimeryzacyjnym. Połowa liczby grup odpowiada liczbie wiązań, jakie powstały w układzie. Z kolei każde powstałe wiązanie

zmniejsza początkową liczbę cząsteczek o jedną. Tak więc liczba p odpowiada stopniowi przereagowania grup A. Wzór (15) jest w istocie znanym wzorem Carothers'a.

W kinetycznej metodzie modelowania polimeryzacji monomeru AB₂, nieskończony układ kinetycznych równań różniczkowych dla wszystkich rodzajów cząsteczek powstających w trakcie polimeryzacji z efektem podstawienia grup B można przekształcić w pojedyncze równanie różniczkowe cząstkowe [8]:

$$\frac{\partial H}{\partial \tau} = H \left[(\alpha y) \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial y} \right] - H_1 \left[x \frac{\partial H}{\partial x} + (\alpha y) \frac{\partial H}{\partial y} \right] - H(H_x + H_y) \quad (17)$$

Opisuje ono zmiany rozkładu wielkości cząsteczek zachodzące w czasie reakcji polimeryzacji. Rozkład ten ma formę funkcji tworzącej (zliczającej) o postaci:

$$H = H(\tau, x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} [i, j] x^i (\alpha y)^j \quad (18)$$

w której x i y są zmiennymi pomocniczymi a $\tau \equiv 2kt$ oznacza czas, którego jednostki zostały przeskalanowane przez podwojoną stałą szybkości reakcji grupy A z „pierwszą” grupą B w (mono)merze. Pojedyncze cząsteczki powstające w procesie polimeryzacji są kodowane dwoma liczbami, i oraz j . Ta pierwsza określa liczbę merów cząsteczce, w których obie grupy B nie uległy jeszcze reakcji (mery terminalne, a także cząsteczka monomeru). Drugi parametr, j , określa liczbę merów w cząsteczce, w których „pierwsza” grupa B przereagowała. Parametry i oraz j zawierają pełną informację o reaktywności cząsteczki (każda z nich ma dokładnie jedną grupę A), a także o jej wielkości, gdyż, jak łatwo sprawdzić, stopień polimeryzacji danej cząsteczki (izomeru strukturalnego), n wyraża się wzorem:

$$n = 2i + j - 2 \quad (19)$$

W równaniu (17) H_1 , H_x i H_y są cząstkowymi momentami rozkładu wielkości cząsteczek polimeru, otrzymanymi przez podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ do równania stanowiącego definicję funkcji H lub jej różniczkowanie względem, odpowiednio, x i y , a następnie podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$. Parametr α jest miarą efektu podstawienia. Jest on analogiczny do parametru β w metodzie statystycznej. W istocie parametry te są związane ze sobą relacją:

$$\beta = 2\alpha \quad (20)$$

Równanie (17) można wykorzystać do obliczenia momentów rozkładu, w szczególności liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji cząsteczek w funkcji czasu lub stopnia przereagowania grup funkcyjnych. Jego różniczkowanie względem x i y oraz podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ prowadzi do układu równań:

$$\begin{cases} \frac{dH_1}{d\tau} = -H_1 H_x \\ \frac{dH_x}{d\tau} = -H_1 (H_x + H_y) \\ \frac{dH_y}{d\tau} = \alpha H_1 (H_x - H_y) \end{cases} \quad (21)$$

Ponowne różniczkowanie pochodnych względem x i y oraz podstawienie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ daje:

$$\begin{cases} \frac{dH_{xx}}{d\tau} = 2H_x (H_{xx} + H_{xy}) - 2H_1 H_{xx} \\ \frac{dH_{yy}}{d\tau} = 2H_y (\alpha H_x + H_{xy} + H_{yy}) + 2\alpha H_1 (H_{xy} - H_{yy}) \\ \frac{dH_{xy}}{d\tau} = H_y (H_{xx} + H_{xy}) + H_x (H_{xy} + H_{yy}) + \alpha H_x^2 + H_1 [\alpha (H_{xx} - H_{xy}) - H_{xy}] \end{cases} \quad (22)$$

Biorąc pod uwagę wzory (18) i (19) wyliczyć można średnie stopnie polimeryzacji, gdyż kolejne pochodne funkcji H względem x i y są cząstkowymi momentami rozkładu wielkości makrocząsteczek, jej wartość w punkcie $x = 1$ i $y = 1/\alpha$ jest zerowym momentem rozkładu, M_0 , a pierwszy moment M_1 jest równy jedności. Tak więc [7]:

$$\bar{P}_n = M_1/M_0 = 1/H_1 \quad (23)$$

oraz

$$\bar{P}_w = M_2/M_1 = 4H_{xx} + H_{yy}/\alpha^2 + 4H_{xy}/\alpha - H_y/\alpha + H_1 \quad (24)$$

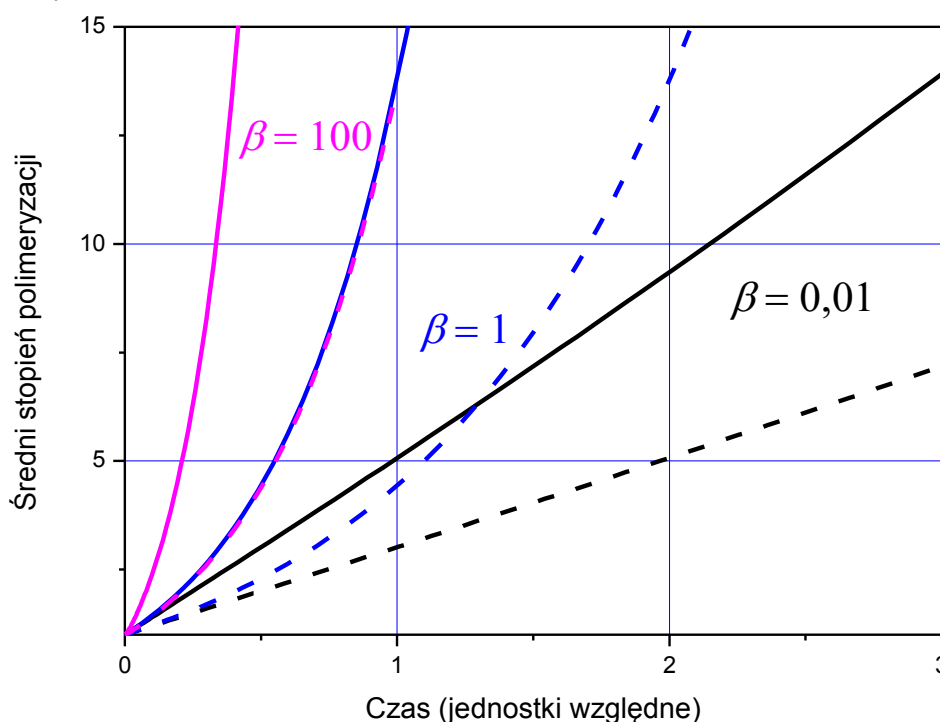
3. Wyniki i ich omówienie

Celem pracy było porównanie wyników obliczeń parametrów molekularnych, w szczególności: liczbowo i wagowo średnich stopni polimeryzacji, uzyskanych w wyniku zastosowania dwóch klasycznych modeli polimeryzacji stopniowej monomeru AB₂, modelu statystycznego – wykorzystującego teorię procesów gałęzkowych [5] – oraz kinetycznego – z zastosowaniem równania typu równania koagulacyjnego Smoluchowskiego [9].

Układy równań różniczkowych rozwiązano wykorzystując komercyjny program PTC® Mathcad® Prime 3.1.

Obliczono średnie stopnie polimeryzacji dla układów, w których efekt podstawienia grup typu B zmieniał się w szerokim zakresie: od $\beta = 0,01$ do $\beta = 100$ ($\alpha = 0,005 \div 50$).

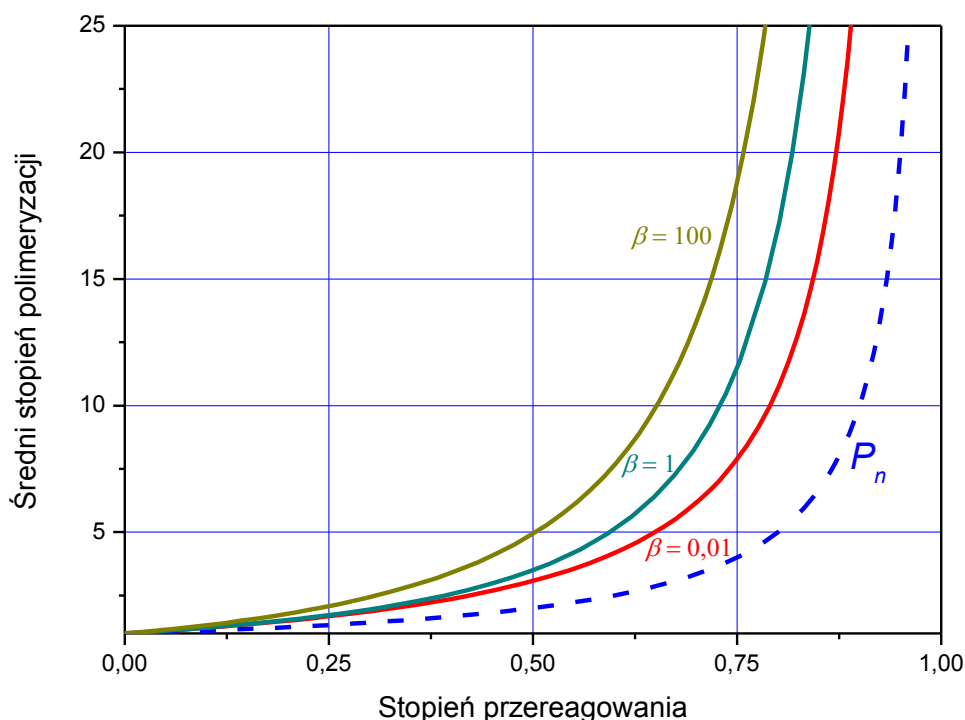
Na rys. 3 przedstawiono obliczone wartości średnich w funkcji czasu wyrażonego w jednostkach względnych dla wybranych wartości β . Podobnie na rys. 4, który przedstawia te same wartości w funkcji stopnia przereagowania. Zgodnie z równaniem (15) liczbowo średni stopień polimeryzacji nie zależy od efektu podstawienia grup B. Dlatego zależność \bar{P}_n od stopnia przereagowania reprezentuje pojedyncza krzywa.



Rys. 3. Zależność liczbowo (linia przerywana) i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów AB₂ od czasu wyrażonego w jednostkach względnych ($\tau = kt$) dla kilku parametrów β określających efekt podstawienia

Fig. 3. Number- (broken line) and weight average polymerization degree of AB₂ polymers vs. time in relative units ($\tau = kt$) for a few parameters β defining the substitution effect

Największym zaskoczeniem był fakt, że wagowo średnie stopnie polimeryzacji, \bar{P}_w obliczone dwiema metodami były takie same dla danych wartości parametru określającego efekt podstawienia. Ten wynik różni się od rezultatów otrzymanych dla homopolimeryzacji merów o funkcyjności $f > 2$, jak również dla stopniowej kopolimeryzacji monomerów trójfunkcyjnego i dwufunkcyjnego [10], a także dla układów, w których powstaje polimer hiperrozgałęziony i nie dochodzi do żelowania [11]. Jak się wydaje, przyczyną jest charakterystyczna budowa makrocząsteczek powstających w czasie polimeryzacji hiperrozgałęzionej. A mianowicie, każda cząsteczka polimeru, otrzymanego z monomeru AB₂, zawiera dokładnie jedną grupę A. Jest zatem w układzie znajduje się tyle (makro)cząsteczek ile pozostało nieprzereagowanych grup A. Z tego względu rozkłady stopni polimeryzacji wyliczone dwiema metodami, a zatem także momenty rozkładu, wyrażone w formie liczbowo- i wagowo średniego stopnia polimeryzacji, nie różnią się od siebie.



Rys. 4. Zależność liczbowo (linia przerywana) i wagowo średniego stopnia polimeryzacji polimerów monomeru AB2 od stopnia przereagowania grup A dla kilku parametrów β określających efekt podstawienia

Fig. 4. Number- (broken line) and weight average polymerization degree of AB2 polymers vs. conversion of A groups for a few parameters β defining the substitution effect

4. Wnioski

1. Wyprowadzono wzory służące do obliczenia liczbowo- i wagowo średnich stopni polimeryzacji polimerów hiperrozgałęzionych, otrzymanych w homopolimeryzacji monomeru AB2. Zastosowano do tego celu statystyczną teorię procesów gałązkowych oraz metodę kinetyczną, wykorzystującą równanie kinetyczne typu równania koagulacyjnego Smoluchowskiego.
2. Rozwiązano numerycznie układy równań różniczkowych wynikające w zastosowania obu modeli, stosując komercyjny program PTC® Mathcad® Prime 3.1.
3. Efekt podstawienia modelowano zmieniając wartość parametru β , który zdefiniowano jako stosunek stałej szybkości reakcji „drugiej” grupy typu B w stosunku do grupy „pierwszej” w jednostce monomerycznej. W jednostce monomerycznej dysponującej obiema nieprzereagowanymi grupami B, ich reaktywność jest jednakowa (są symetryczne).
4. Wartość parametru β wynosiła 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 50 i 100.
5. Stwierdzono, że zarówno liczbowo średnie stopnie polimeryzacji obliczone obiema alternatywnymi metodami modelowania, jak i wagowo średnie były jednakowe. Wynik stanowił pewne zaskoczenie, gdyż w modelowaniu polimeryzacji innych monomerów o funkcyjności f , większej od 2, metodami stosowanymi w pracy, otrzymano takie same liczbowo średnie stopnie polimeryzacji, ale inne były wagowo średnie.

Literatura

- [1] A. Ryczek, J.B. Lechowicz, M. Walczak, H. Galina, Condensation polymerization of AB2 monomers – modeling and validation of model of polyreaction performed at the room temperature, *Polimery W*, 2016, 71, 780-787.
- [2] D. Yan, Ch. Gao, H. Frey (pod red.) *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [3] J.P. Flory, *Principles of Polymerization*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.

- [4] S.I. Kuchanov, Ye.S. Povolotskaya, Raschot gel-tochki pri nerovnovesnoj polikondensacii s uchotom „effekta zameshchenia”, *Vysokomol.Soed.*,1982, A24,2190-2196.
- [5] H. Galina, A. Szustalewicz, A kinetic theory of stepwise crosslinking polymerization with substitution effect, *Macromolecules*, 1989, 22, 3124-3129
- [6] M. Gordon, Good's Theory of Cascade Processes Applied to the Statistics of Polymer Distribution, *Proc.Roy.Soc. (London)* 1962, A268,240-259.
- [7] H. Galina, Klasyczna teoria polimeryzacji z sieciowaniem, *Pr.Nauk.Inst.Techn.Org.Tw.Szt.Pol.Wr.* 1984, 37, 1-48.
- [8] H. Galina, Jaromir B. Lechowicz, M. Walczak, Kinetic Modeling of Hyperbranched Polymerization Involving an AB₂ Monomer Reacting with Substitution Effect, *Macromolecules* 2002, 35, 3253-3260
- [9] H. Galina, J.B. Lechowicz, Mean-Field Kinetic Modeling of Polymerization: The Smoluchowski Coagulation Equation, *Adv. Polym. Sci.*, 1998, 137, 135-172.
- [10] H. Galina, A. Szustalewicz, A kinetic approach to the network formation in an alternating stepwise copolymerization, *Macromolecules*, 1990, 23, 3833-3838.
- [11] J.B. Lechowicz, M. Krawczyk, H. Galina, A Method of Controlling Dispersity by Monomer Feeding Protocol and Forced Gelation in Nongelling Step-Growth Branched Polymerization Systems, *Macromolecules*, 2011, 44, 8169-8176.

MODELING OF STEP POLYMERIZATION OF AN AB₂ MONOMER. COMPARISON OF STATISTICAL AND KINETIC METHODS

Summary

Two methods of modeling polymerization processes: statistical and kinetic ones were used to calculate molecular parameters: number- and weight average polymerization degree of hyperbranched polymers, formed in the step polymerization of symmetric monomer of AB₂ type. Calculations were carried out for monomers reacting with the first shell substitution effect, i.e. after the “first” group B has reacted, the reactivity of the “second” group changed. Unlike for the results of modeling polymerization systems involving other monomers of functionality higher than 2, the weight average polymerization degrees calculated using the two methods were not different, irrespectively of the magnitude of substitution effect.

Keywords: hyperbranched polymers, step polymerization, statistical method, kinetic method, modeling

Conclusions (English version added upon suggestion by Reviewer)

1. Equations have been derived to calculate number and weight average polymerization degrees of hyperbranched polymers prepared in homopolymerization of an AB₂ monomer. The results obtained using the statistical theory of branching processes were compared with those calculated from a kinetic model based on the Smoluchowski coagulation equation.
2. The sets of differential equations following from applying the both models were solved numerically using a commercial software PTC® Mathcad® Prime 3.1.
3. The substitution effect was modelled by varying the parameter β defined as the ratio of rate constant of the reaction of ‘second’ B group relative to the ‘first’ in the unit. In the units with both B groups unreacted, their reactivity was the same (symmetric structure).
4. The value of β parameter was 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, or 100.
5. The calculated number and weight averages of polymerization degrees were found to be the same irrespectively of the modeling method used. It was some kind of a surprise as in the results of modeling polymerizations involving other monomers of functionality $f > 2$ by using the same methods, the number averages were found the same, but the weight averages were different.

Przesłano do redakcji: 01.06.2017

Przyjęto do druku: 20.06.2017