

УДК 54-126:678.664:678.01

О взаимодействии 6-аминофенолена с полиуретановой матрицей

М.С. Стратилат¹, Л.Ф. Косянчук¹, Т.Т. Тодосийчук¹, Н.В. Козак¹, Г.Я. Менжерес¹, Т.В. Безродная²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, 02160, Киев, Украина

²Институт физики НАН Украины
46, пр. Науки, Киев, 03028, Украина

Методами ЭПР, рассеяния рентгеновских лучей под большими углами и видимой спектроскопии показана возможность химического взаимодействия красителя 6-аминофенолена с полиуретаном. Полимерная матрица синтезирована через форполимер, который получали из олигодиэтиленгликольадипината, молекулярной массы 800, гексаметилендиизоцианата и триметилпропана как шивателя цепи. Чтобы четко показать это взаимодействие, проведена модельная реакция 6-аминофенолена с гексаметилендиизоцианатом. При анализе ИК-спектров продукта реакции и исходных компонентов установлено образование димочевины, что доказывает химическое связывание красителя с формирующимся полиуретаном. Полученные результаты предполагают возможность использования исследуемого полиуретана как эффективной среды в активных лазерных элементах.

Ключевые слова: полиуретаны, 6-аминофенолен, ЭПР, видимая и ИК-спектроскопия.

Известно, что одной из причин ухудшения спектрально-люминесцентных свойств активных лазерных сред на основе полимерных матриц является самоассоциация молекул красителя, которая впоследствии при облучении таких полимерных сред способствует превращению поглощенной энергии в тепловую, что может приводить к повышению температуры и, следовательно, к разложению красителя [1, 2]. Поэтому, важнейшим требованием к полимерам, которые используются в качестве активных лазерных сред, является их способность обеспечивать и сохранять спектрально-люминесцентные свойства инкорпорированных в них красителей, что достигается, прежде всего, равномерным распределением последних в полимерной матрице.

Достичь такого распределения, т. е. предотвратить ассоциацию молекул красителя, можно химически связав их с полимерной матрицей. Однако, такое связывание возможно лишь при условии, что в структуру красителя входят функциональные группы (или группа), способные взаимодействовать с компонентами реакционной смеси в ходе образования полимера. К таким красителям, к примеру, относится эффективный для использования в лазерных устройствах 6-аминофенолен [3], молекула которого содержит аминогруппу, и это дает основание предполагать, что данный краситель может посредством химического связывания быть

инкорпорирован в полиуретановую матрицу.

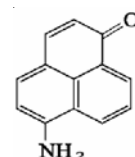
В то же время наличие реакционноспособных групп как в красителе, так и в полимерной матрице, является необходимым, но недостаточным условием, так как протекание той или иной химической реакции зависит также от условий их проведения и от реакционной способности функциональных групп.

Целью настоящей работы является изучение возможности и особенностей химического взаимодействия красителя с полиуретановой матрицей в процессе ее структурирования.

Экспериментальная часть.

Полиуретановую матрицу синтезировали через стадию получения форполимера на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и олигодиэтиленгликольадипината М 800, который затем отверждали триметилпропаном при температуре 60 °С в течение 10–12 ч. Краситель Ф-160 вводили в систему в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (оптимальное количество для эффективной генерации красителя) на стадии формирования полиуретана (ПУ).

Чистота использованного в работе красителя – 6-аминофенолена (Ф-160):



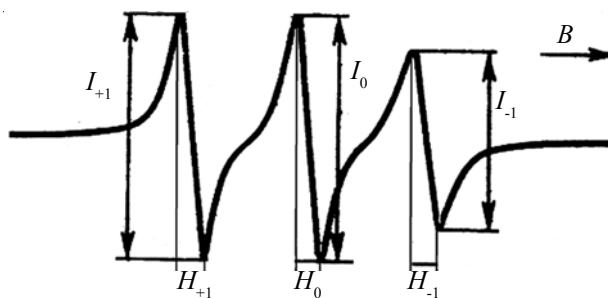


Рис. 1. Теоретический спектр ТЕМПО в области быстрых движений

более 99,5 %, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами. Для введения в исходные компоненты полиуретановой композиции краситель Ф-160 растворяли в очищенном и обезвоженном метилхлориде.

Для установления химического взаимодействия молекул красителя с ПУ на стадии его формирования проводили модельную реакцию, для чего Ф-160 и ГМДИ смешивали в среде дихлорэтана и перемешивали при температуре 60 °С в течение 8 ч. Продукт реакции очищали перекристаллизацией. Выход реакции 70 %.

Экстракцию ПУ, содержащего краситель, проводили в аппарате Сокслета этанолом.

Определение плотности исходного ПУ (ПУ-1) и ПУ с красителем (ПУ-2) проводили согласно методике [4].

Эффективную плотность сшивки пространственной сетки, характеризующуюся молекулярной массой отрезков цепей между узлами сшивки (M_c), определяли по методу набухания Флори-Ренера [5, 6]. В качестве растворителя использовали толуол.

Электронные спектры поглощения в области основного электронного перехода окрашенных ПУ снимали на спектрофотометре VSU-2P.

Парамагнитный зонд (пмз) в исследуемые пленки вводили диффузией из насыщенных паров тетраметилпиперидиноксила (ТЕМПО). Для этого помещали одинаковые навески образцов ПУ-1 и ПУ-2 (50 мг) в герметическую емкость, содержащую 1 мг нитроксильного радикала и выдерживали при температуре 40 °С в течение 2 ч. После этого образцы выдерживали при температуре 20 °С в течение суток в закрытых ампулах. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе 3-см радиоспектрометра РЕ-1306. Резонансную частоту измеряли с помощью частотомера ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-87. Калибровочными образцами были дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с $g=2,0036$ и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO с $g=2,0015$.

Время корреляции ТЕМПО в области быстрых движений ($10^{-11} \text{ с} < \tau < 10^{-9} \text{ с}$) в исследованных матрицах рассчитывали по формуле [7]:

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{(+1)}/I_{(-1)}} - 1) 10^{-10} \text{ с}, \quad (1)$$

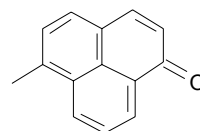
где: $H_0, H_{(+1)}$ – ширина центральной компоненты спектра и компоненты в слабом поле, соответственно, в гауссах; $I_0, I_{(+1)}, I_{(-1)}$ – интенсивности центральной компоненты спектра и компоненты в слабом и сильном поле соответственно (рис. 1).

Структуру ПУ исследовали методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, коллимация первичного пучка излучения которого выполнена по методу Дебая-Шеррера (на прохождение первичного пучка через исследуемый образец). Исследования проводили в CuK_α -излучении, монохроматизированным Ni-фильтром.

Для регистрации ИК-спектров использовали метод Фурье ИК-спектроскопии. Спектры получали на спектрометре Bruker (Германия) в области волновых чисел 500–4000 см^{-1} . Образцы для исследования готовили запрессовкой красителя и продукта модельной реакции в таблетке с KBr. Спектр ГМДИ снимали нанесением на пластинку KBr.

Результаты исследования и их обсуждение.

Наличие в Ф-160 первичной NH_2 -группы делает возможным взаимодействие красителя и форполимера. Однако тут следует учитывать и тот факт, что реакционная способность этой аминогруппы будет понижена вследствие стерических факторов: NH_2 -группа связана с объемной группой,



а также пониженной основности этой аминогруппы в Ф-160 [8].

Для выявления особенностей взаимодействия молекул красителя с ПУ были определены плотности ПУ-1 и ПУ-2, а также их M_c . Полученные данные приведены в табл. 1.

Видно, что введение красителя приводит к снижению плотности ПУ и увеличению M_c , т.е. присутствие Ф-160 незначительно разрыхляет ПУ-сетку. Следует заметить, что экспериментально полученные значения M_c несколько ниже расчетного (~1000), что обусловлено, видимо, дополнительной сеткой физических связей (межмолекулярные Н-связи).

Для дальнейшего анализа взаимодействия молекул Ф-160 с ПУ-матрицей были проведены исследования полиуретановых пленок, синтезированных без

Таблица 1. Плотности и значения M_c ПУ

Образец	ρ , кг/м ³	M_c
ПУ-1	1,27	700
ПУ-2	1,20	800

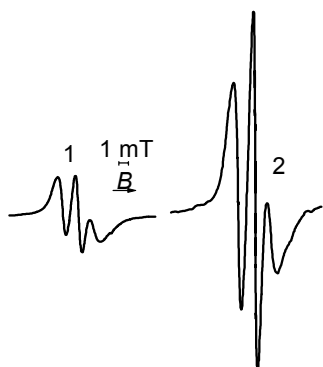


Рис. 2. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-1 (1) и ПУ-2 (2)

и с Ф-160 (ПУ-1 и ПУ-2), методами ЭПР с использованием в качестве пмз нитроксильного радикала ТЕМПО и методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами.

Спектры ЭПР пмз в исследуемых ПУ приведены на рис. 2, рассчитанные значения времени корреляции и интенсивности индивидуальных компонент спектра в условных единицах приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 2, спектры ТЕМПО в ПУ-матрицах незначительно отличаются от изотропных спектров ТЕМПО в области быстрых движений (рис. 1). При этом заметное увеличение интенсивности центральной компоненты спектра и некоторое уширение низкочастотной и высокочастотной компонент могут соответствовать суперпозиции сигналов пмз в микрогетерогенной среде, в которой подвижность различных областей отличается незначительно. Действительно, в ПУ на основе ГМДИ, ПДА800 и ТМП не следует ожидать высокого уровня гетерогенности [9].

Расчитанные по формуле (1) времена корреляции ПУ-1 и ПУ-2 соответствуют области быстрой вращательной диффузии зонда. Увеличение на 17 % времени корреляции ТЕМПО в ПУ-2 указывает на снижение подвижности макроцепей ПУ в присутствии красителя.

Значительное увеличение интенсивности всех компонент спектра зонда в образце ПУ-2 по сравнению с интенсивностью компонент спектра зонда в образце исходного ПУ-1 такой же массы свидетельствует о существенно большем количестве парамагнитных центров в объеме образца ПУ-2, содержащего краситель. При одинаковых условиях введения пмз в ПУ-1 и ПУ-2 более легкая диффузия молекул ТЕМПО в объем полимера с красителем может быть обусловлена большей рыхлостью образца и/или более дефектной структурой ПУ-сетки. С этим предположением согласуется тенденция к снижению плотности ПУ-2 (1,20 по сравнению с 1,27 исходного ПУ-1), а также к возрастанию величины M_c полиуретана (от 700 до 800) при введении красителя.

Снижение подвижности макроцепей ПУ при одновременном возрастании рыхлости системы можно

Таблица 2. Времена корреляции ТЕМПО в ПУ

Образец	$\tau 10^{-10}$, с	$I_{(+1)}$, отн. ед.	$I_{(0)}$	$I_{(-1)}$, отн. ед.
ПУ-1	41	91	117	33
ПУ-2	48	364	468	132

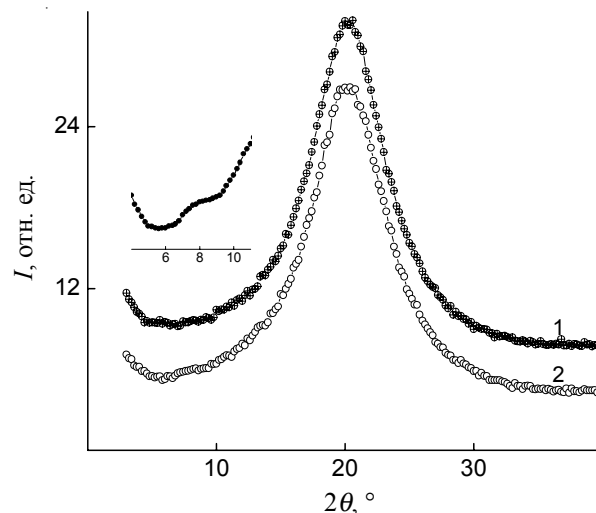


Рис. 3. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы: исходного ПУ (1) и ПУ с Ф-160 (2)

объяснить как внедрением молекул красителя между цепями ПУ, результатом которого будет снижение их подвижности, так и связыванием его с форполимером. В результате конкуренции реакций первичной аминогруппы Ф-160 с изоцианатными группами форполимера и его сшивания триметилпропаном снижается число узлов сшивки ПУ-сетки (6-аминофеноленон – однофункциональный) и возрастает рыхлость и дефектность сетки ПУ-2.

О возможности химического связывания молекул красителя ПУ-матрицей можно судить и по результатам исследования рассеяния рентгеновских лучей под большими углами в ПУ-1 и ПУ-2. На рис. 3 приведены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исследованных ПУ.

При сопоставлении рентгеновских дифрактограмм (рис. 3) обнаружено, что образцы ПУ-1 и ПУ-2 характеризуются одинаковым типом аморфной структуры, о чем свидетельствует проявление на их дифрактограммах практически идентичного аморфного гало с угловым положением ($2\theta_{\max}$) при $2\theta_{\max} = 20,2^\circ$. Однако на дифрактограмме образца ПУ с Ф-160 присутствует также малоинтенсивный вторичный дифракционный максимум при $2\theta_{\max} \approx 7,8^\circ$ (указан стрелкой), проявление которого может указывать как на существование молекул красителя в межцепном пространстве ПУ, так и на прививку молекул красителя к изоцианатным фрагментам макромолекулярных цепей ПУ. Химическое взаимодействие молекул красителя с ПУ-матрицей может быть обусловлено присутствием в молекуле люминофора NH_2 -группы. Средняя величина

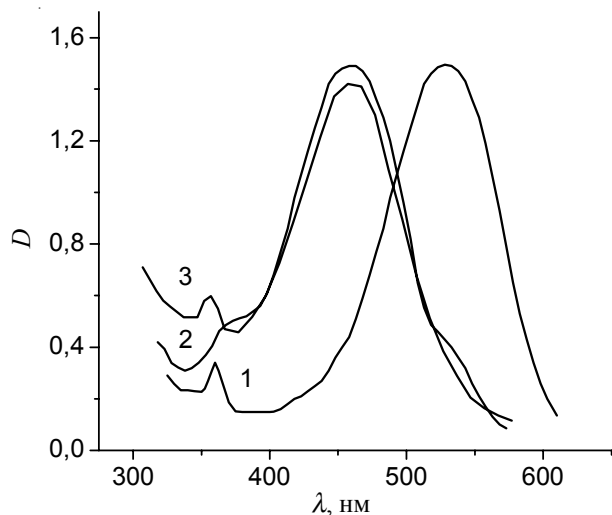


Рис. 4. Спектры поглощения Ф-160 в ПУ-2 до (2) и после экстракции (3) и в растворе этанола (1). Концентрация красителя в обеих средах составляет $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

периода (d) чередования молекул красителя в объеме ПУ, в соответствии с уравнением Брегга ($n\lambda/2\sin\theta$, где $n=1$, λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения), составляет 1,1 нм.

Полученные образцы ПУ-2 экстрагировали этанолом (хорошим растворителем для Ф-160). Следует отметить, что в результате экстракции пленка ПУ, содержащего краситель, изменила цвет с ярко-терракового на желтый.

Чтобы объяснить изменения, произошедшие в результате экстракции, были проанализированы электронные спектры поглощения Ф-160 в ПУ до и после экстракции, а также в растворе этанола (рис. 4).

При сравнении спектров поглощения красителя видно, что максимум поглощения в спектре Ф-160 в ПУ до экстракции (спектр 2) претерпевает гипсохромный сдвиг (наблюдается сдвиг в коротковолновую область спектра) по сравнению с полосой поглощения Ф-160 в этаноле (спектр 1). Подобную картину наблюдали в работе [10], где авторы предположили, что такие спектральные изменения связаны с жесткой фиксацией молекул красителя. В нашем случае этот сдвиг может быть обусловлен образованием химической связи NH_2 -группы Ф-160 с NCO -группой форполимера. Кроме того, в спектре Ф-160 в ПУ до экстракции имеется плечо (максимум) в области максимума поглощения красителя в растворе этанола (спектр 2), что может свидетельствовать о неполном связывании молекул Ф-160 ПУ. После экстракции, когда весь несвязанный краситель удален, в спектре поглощения (спектр 3) это плечо исчезает.

Таким образом, проведенные исследования указывают на возможность химического взаимодействия красителя и полимерной матрицы. Однако концентрация красителя в полимере очень мала, чтобы четко

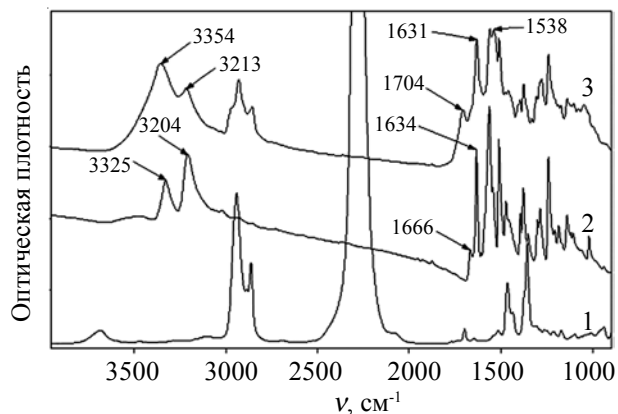
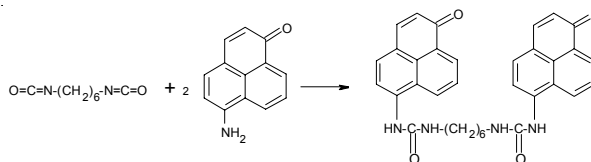


Рис. 5. ИК-спектры: ГМДИ (1), Ф-160 (2) и продукта их взаимодействия (3)

установить это взаимодействие. Поэтому нами была проведена модельная реакция Ф-160 с ГМДИ. Результатом этой реакции может быть образование димочевинны:



Для установления образования такого соединения были проведены ИК-исследования продукта реакции. Полученные спектры были сопоставлены с аналогичными спектрами исходных реагентов.

На рис. 5 приведены ИК-спектры красителя Ф-160, ГМДИ и продукта реакции.

В исходном спектре Ф-160 присутствует ряд характеристических полос, относящихся к колебаниям в ароматическом кольце: 767, 1300, 1509 и 1562 cm^{-1} . Слабоинтенсивная полоса при 1666 cm^{-1} относится к колебаниям $\nu(\text{C=O})$, при 1633 cm^{-1} – $\delta(\text{NH}_2)$. Полосы 3325, 3206 cm^{-1} характеризуют валентные колебания $\nu(\text{NH}_2)$ (рис. 6, спектр 2) [11, 12].

После взаимодействия Ф-160 с ГМДИ наблюдаются следующие изменения в ИК-спектрах: исчезают очень интенсивная полоса $\nu(\text{NCO})$ при 2275 cm^{-1} в спектре ГМДИ (спектр 1), полосы $\nu(\text{NH}_2)$ при 3325, 3204 cm^{-1} , а также полоса $\delta(\text{NH}_2)$ при 1634 cm^{-1} (спектр 2). В ИК-спектре продукта реакции появляются две интенсивные полосы $\nu(\text{NH})$ при 3213 и 3354 cm^{-1} и полосы $\nu(\text{C=O})$ при 1631 cm^{-1} и $\delta(\text{NH})$ при 1538 cm^{-1} мочевинной группы. Следует также отметить, что полоса поглощения при 1666 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям $\nu(\text{C=O})$ у ароматического кольца Ф-160 (спектр 2), смещается в длинноволновую часть спектра при 1704 cm^{-1} в спектре продукта реакции (спектр 3). Такое смещение, по-видимому, связано с ослаблением межмолекулярной Н-связи в димере красителя при его взаимодействии с ГМДИ.

Таким образом, проведенные исследования

показали, что при введении красителя 6-аминофенолена в полиуретановую матрицу на стадии ее формирования возможно частичное химическое связывание молекул красителя с полимерной цепью. Оставшаяся химически несвязанная часть молекул Ф-160,

по-видимому, находится в ПУ в диссоциированном состоянии, вследствие высокого значения его диэлектрической проницаемости (8,8) [13] и возможности образования межмолекулярных Н-связей между ПУ и Ф-160.

Литература

1. Земский В.А., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – Санкт-Петербург: ИВА, 2005. – 173с.
2. Иценко А.А., Грабчук Г.П. // Теоретич. и эксперим. химия. – 2009. – **45**, № 3. – С. 133-155.
3. Безродный В.И., Бондар М.В., Козак Г.Ю., Пжонская О.В., Тихонов Е.А. // ЖПС. - 1989. – **50**, № 5. – С. 711-727.
4. Торопцева А.М., Белорогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Ленинград: Химия, 1972. – С. 88.
5. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. - New York : Conell Univ. Press, 1953. – 672 p.
6. Conway B.E., Tong S.C. // J. Polym. Sci. – 1960. – **46**, № 147. – P. 113–127.
7. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. - М.: Наука, 1986. – 245 с.
8. Саудерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - Москва: Химия, 1968. – 228 с.
9. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. - Киев : Наук. думка, 2008. – 248 с.
10. Anufrik S.S., Koldunov M.F., Malenkov A.A., Tarkovskii V.V. // J. Appl. Spectroscopy. – 2008. – **75**, № 5. – P. 714-722.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – Москва: Мир, 1971.- 242 с.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.- Москва: Мир, 1965. – 336 с.
13. Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Klishevich G.V., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T. // J. Polym. Research (in press).

Поступила в редакцию 21 января 2014 г.

Про взаємодію 6-амінофеноленону з поліуретановою матрицею

М.С. Стратилат¹, Л.Ф. Косянчук¹, Т.Т. Тодосійчук¹, Н.В. Козак¹, Г.Я. Менжерес¹, Т.В. Безродная²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут фізики НАН України

46, пр. Науки, Київ, 03028, Україна

Методами ЕПР, розсіювання рентгенівських променів під великими кутами і видимої спектроскопії показана можливість хімічної взаємодії барвника 6-амінофеноленону з поліуретаном. Полімерна матриця синтезована через форполімер, який отримували з олігодіетиленгліколадипінату, молекулярної маси 800, гексаметилендіізоціанату та триметилпропану як зашивача ланцюга. Щоб чітко показати цю взаємодію, проведена модельна реакція 6-амінофеноленону з гексаметилендіізоціанатом. При аналізі ІЧ-спектрів продукту реакції і вихідних компонентів встановлено утворення дисечовини, що доводить хімічне зв'язування барвника з поліуретаном на стадії його формування. Отримані результати передбачають можливість використання досліджуваного поліуретану як ефективного середовища в активних лазерних елементах.

Ключові слова: поліуретан, 6-амінофеноленон, ЕПР, видима та ІЧ- спектроскопія.

About the interaction of 6-aminophenolone with polyurethane matrix

M.S. Stratilat¹, L.F. Kosyanchuk¹, T.T. Todosiichuk¹, N.V. Kozak¹, G.Ya. Menzheres¹, T.V. Bezrodnaya¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institute of Physics NAS of Ukraine

46 Nauki prospekt, Kyiv 03680, Ukraine

The possibility of chemical interaction between 6-aminophenolone dye and polyurethane on a formation stage of the latter has been shown by EPR, WAXS, and visible spectroscopy methods. The polymer matrix was synthesized by the prepolymer, obtained from hexamethylene diisocyanate and oligodiethyleneglycol adipate with molecular mass of 800. Trimethylolpropane has been used as hardener. In order to show chemical interaction between the dye and polyurethane the model reaction of 6-aminophenolone with hexamethylene diisocyanate was carried out. Chemical interaction has been obviously determined by IR-spectroscopy. IR spectra analysis of the reaction product and initial components were carried out, as a result, a formation of diurea was found. The results obtained give prospects for its applications as efficient media in laser active elements.

Keywords: Polyurethane, 6-aminophenolone dye, EPR, WAXS, visible- and IR-spectscopy.