

УДК 547:667.289

## Вплив природи олігоефірного блоку поліуретанів з барвниками феноленового класу на обертальну динаміку нітроксильних парамагнітних зондів

Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратілат, Н.В. Козак, Т.Т. Тодосійчук, О.М. Горбатенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методом ЕПР з використанням нітроксильного парамагнітного зонда досліджено вплив барвників феноленового класу, які мають різну будову і реакційну здатність, на рухливість макроланцюгів зшитих поліуретанів на основі аліфатичного діізоціанату та різних олігоефірів (олігоестердіол – олігодіетиленглікольадипінат 800, олігоетертріол – олігооксипропіленгліколь 500 і олігоетердіол – олігооксипропіленгліколь 1000). З аналізу спектрів ЕПР нітроксильного радикала ТЕМПО встановлено, що динамічні характеристики забарвлених і вихідних поліуретанів, а також вплив барвників на розпушеність полімеру визначаються природою, довжиною та функціональністю олігоефірної компоненти. За результатами цих досліджень можна сформулювати рекомендації щодо складу активного середовища на основі забарвлених поліуретанів, який забезпечує бажані динамічні характеристики матриці.*

**Ключові слова:** поліуретан, феноленони, ЕПР, нітроксильний парамагнітний зонд.

### Вступ.

Дослідження різних полімерів з метою їх застосування як активних середовищ у твердотільних лазерних елементах проводяться протягом декількох десятиліть [1–3]. Це зумовлено низкою їхніх переваг над рідкими аналогами (компактність, нетоксичність, зручність в експлуатації тощо). Завдяки різноманіттю, доступності, низькій вартості, можливості легкого введення барвників, однорідності матеріалу полімерні матриці дають змогу отримати лазерні активні елементи високої якості, що забезпечить отримання когерентного випромінювання з широким спектральним діапазоном перебудови [4]. На початку досліджень було обрано доступний поліметилметакрилат (ПММА) і його похідні [5, 6]. Але недостатньо висока стабільність поведінки в них барвників, що зумовлено наявністю вільних радикалів при формуванні полімерів методом радикальної полімеризації, та невисока променева стійкість [7] стимулювали пошук інших полімерів. Досить детально в цьому аспекті було досліджено поліуретанакрилат [8–10]. У роботах [7, 11, 12] показано значну перевагу поліуретанової (ПУ) матриці з введеними *in situ* барвниками як активного середовища для твердотільних лазерних елементів над іншими відомими полімерними матеріалами за фотостійкістю, ефективністю та ресурсом роботи.

З іншого боку, дуже важливий вплив барвників на процес формування, стабільність і властивості полімерних матриць. До сьогодні детально досліджений вплив різних барвників тільки на процес формування ПММА

і його похідні [13–16]. Раніше нами [17] вивчена кінетика утворення ПУ різної природи за наявності барвників феноленового класу, що містять різні функціональні групи. Показано, що на процес формування впливає як природа гнучкого та жорсткого блоків ПУ, так і геометрична будова барвника, що створює стеричні утруднення, та його здатність до хімічної або міжмолекулярної нековалентної взаємодії [17].

Крім впливу цих барвників на кінетику утворення ПУ доцільно було вивчити також їхній вплив на характеристики полімеру у сформованих системах.

Відомо [18, 19], що для отримання інформації про динаміку, гетерогенність і структуру полімерних систем широко використовуються нітроксильні спінові зонди. Ця робота присвячена аналізу впливу введення *in situ* різних феноленових барвників на обертальну дифузію нітроксильних парамагнітних зондів (пмз) у ПУ, що відрізняються природою, молекулярною масою та функціональністю олігоефірного блоку. З цією метою були проведені ЕПР-дослідження з використанням стабільного радикала тетраметилпіперидинокси-лу (ТЕМПО) як пмз.

### Експериментальна частина.

Об'єкти дослідження (плівки ПУ, без барвника і за його вмісту  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) були синтезовані з форполімеру на основі гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) та олігоефірів: олігодіетиленглікольадипінату ММ 800 (ОДА-800) (олігоестердіол), трифункціонального олігооксипропіленгліколю ММ 500 (ОПГ-500) (олігоетертріол),

біфункціонального олігооксипропіленгліколю ММ1000 (ОПГ-1000) (олігоетердіол), взятих у двократному еквімольному надлишку діізоціанату щодо олігогліколю, які потім зшивали триметилпропаном (ТМП). Забарвлені поліуретанові матриці отримували введенням у реакційну суміш розчину барвників в очищеному та зневодненому метиленхлориді на стадії формування полімеру. Після ретельного перемішування реакційну суміш вакуумували для видалення бульбашок повітря і розчинника. Зразки отвердівали на скляних підкладках за температури 60 °С протягом 10–16 год.

У цій роботі були використані три барвники феноленового ряду:

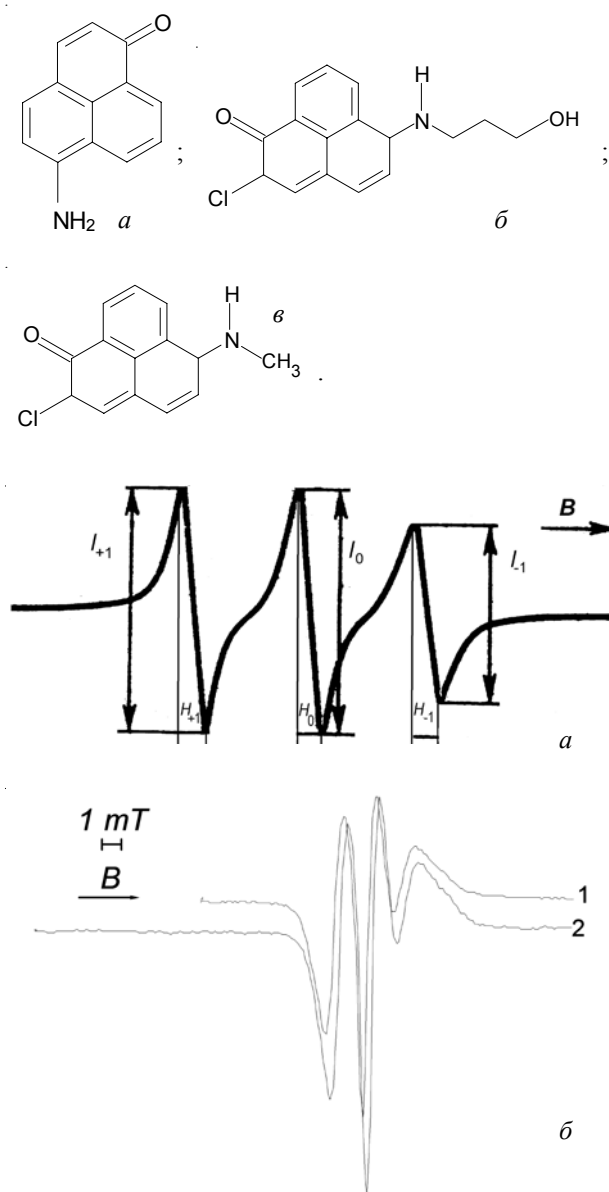


Рис. 1. Теоретичний спектр ТЕМПО в області швидких рухів (а); спектри ЕПР ТЕМПО в ПУ на основі ОДА-800, ГМДІ, ТМП (б): вихідний ПУ (1) і ПУ, що містить Ph-160 (2)

6-амінофеналенон (Ph-160) (а); 2-хлор-6(3гидроксипропіламіно)феналенон-1 (Ph-510) (б) і 2-хлор-(3метиламіно)феналенон-1 (Ph-439) (в) відповідно. Їх чистота перевищувала 99,5 %, що визначалося спектроскопічним і хроматографічним методами. Слід зазначити, що в роботах [20–22] була встановлена хімічна взаємодія барвників Ph-160 і Ph-510 з поліуретановою матрицею та її відсутність у випадку Ph-439.

Пмз у поліуретанові плівки вводили дифузією з насичених парів ТЕМПО за  $T=40$  °С протягом 2 год. у герметичній ємності. Після цього зразки витримували за  $T=20$  °С протягом доби в закритих ампулах. Спектри ЕПР записували у термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 за  $T=25$  °С. Калібрувальними зразками були дифенілпікрілгідрозил (ДФПГ) з  $g=2,0036$  і іони двовалентного мангану в матриці MgO з  $g=2,0015$  з атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури.

Рухливість ТЕМПО в полімерних матрицях з різними олігоефірними компонентами оцінювали за величиною часу кореляції обертання пмз ( $\tau$ ) в області швидких рухів ( $10^{-11}\text{с} < \tau < 10^{-9}\text{с}$ ), який визначали з параметрів спектра за формулою [23]:

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

де:  $H_{(+1)}$  – ширина компоненти в слабкому полі в гаусах;  $I_{(+1)}$ ,  $I_{(-1)}$  – інтенсивності компонент спектра в слабкому і сильному полі відповідно (рис. 1а).

Кількісною характеристикою впливу типу барвника на здатність зонда до дифузії в полімерну матрицю було відношення інтегральної інтенсивності спектра ЕПР пмз, що є характеристикою кількості парамагнітних центрів у ПУ, порівняно з вихідною матрицею.

Електронні спектри розчинів барвників у видимій області записували в 1 см кварцових кюветках з використанням спектрофотометра Spesord UV-Vis.

#### Результати досліджень та їх обговорення.

На рис. 1б наведено типові ЕПР-спектри ТЕМПО у вихідному і забарвленому поліуретанах. Як видно, ЕПР-спектри пмз у ПУ, що містять барвники, та вихідних ПУ подібні. Їхня ширина характерна для швидкої обертальної дифузії нітросилу в полімері. Згідно з температурною залежністю динаміки ТЕМПО в різних ПУ [24], несиметрична форма спектра, помітне збільшення інтенсивності центральної компоненти і розширення високопольової і низькопольової компоненти спектрів у ПУ є результатом суперпозиції сигналів пмз, що перебувають в областях полімеру з різною рухливістю.

Розраховані значення часу кореляції та відносної інтегральної інтенсивності спектрів, а також визначені гідростатичним зважуванням значення питомої густини забарвлених і вихідних полімерів наведені в таблиці.

На відміну від спектрів ТЕМПО, в органо-неорганічних гетерогенних системах або напів-ВПС, в яких рухливість різних областей відрізняється на декілька

Таблиця. Характеристики обертальної динаміки нітросильних парамагнітних зондів у поліуретанах

Зразок	Питома густина, кг/м <sup>3</sup>	Інтенсивність, відн. од.	$\tau 10^{-9}$ , с
ПУ <sup>1</sup> (ОДА-800, ГМДІ, ТМП)	1,27	1,00	5,1
ПУ <sup>1</sup> +Ph-160	1,24	1,27	5,6
ПУ <sup>1</sup> + Ph-510	1,21	1,49	4,7
ПУ <sup>1</sup> + Ph-439	1,20	0,93	4,3
ПУ <sup>2</sup> (ОПГ-500, ГМДІ, ТМП)	1,15	1,00	20,5
ПУ <sup>2</sup> + Ph-160	1,15	0,99	56,7
ПУ <sup>2</sup> + Ph-510	1,14	1,32	40,6
ПУ <sup>2</sup> + Ph-439	1,15	1,31	40,4
ПУ <sup>3</sup> (ОПГ-1000+ГМДІ, ТМП)	1,09	1,00	1,7
ПУ <sup>3</sup> + Ph-160	1,09	2,47	1,1
ПУ <sup>3</sup> + Ph-510	1,08	1,39	1,4
ПУ <sup>3</sup> + Ph-439	1,08	1,68	1,3

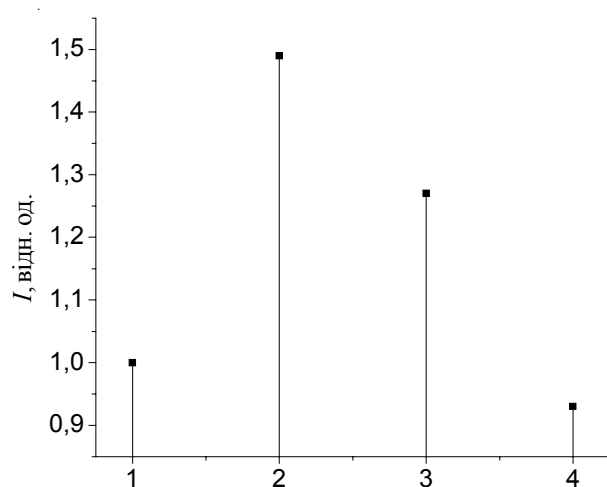


Рис. 2. Зміна інтегральної інтенсивності спектрів пмз у вихідному ПУ (1) і в ПУ, що містять барвники Ph-510 (2); Ph-160 (3) та Ph-439 (4)

порядків [25, 26], для досліджених матриць не спостерігаємо помітного розщеплення крайніх компонент спектрів. Такий вигляд спектрів може відповідати суперпозиції сигналів пмз у мікрогетерогенному середовищі, в якому рухливість різних областей відрізняється неістотно. Дійсно, в ПУ на основі ГМДІ не слід очікувати високого рівня гетерогенності [27].

Розглянемо кожну матрицю окремо.

*Зшитий ПУ<sup>1</sup> на основі ОДА-800, ГМДІ, ТМП.*

Як видно з таблиці, введення барвників неістотно знижує питому густина всіх забарвлених зразків порівняно з вихідним ПУ<sup>1</sup>. Це може бути зумовлено як зв'язуванням молекул барвників з ПУ-ланцюгами, так і стеричним фактором внаслідок введення об'ємних молекул барвників у систему, що формується [17]. Рис. 2 ілюструє зміну інтегральної інтенсивності спектрів пмз при введенні в ПУ<sup>1</sup> різних барвників. Видно, що за легкістю дифузії пмз тенденція до розпушення полімеру зберігається в зразках, що містять реакційноздатні барвники Ph-160 і Ph-510. Однак у ПУ<sup>1</sup>, що містить Ph-439, дифузія парів пмз дещо знижується порівняно

з вихідним ПУ<sup>1</sup>. При цьому, значення  $\tau$ , що характеризує загальмованість обертання пмз, за наявності барвника Ph-439 – найменше в розглянутому ряду ПУ<sup>1</sup> (таблиця), що є свідченням найбільшого зростання рухливості макроланцюга.

Враховуючи, що температура запису спектра ЕПР (25 °С) набагато перевищує температуру склування гліколевої компоненти ПУ<sup>1</sup>, спостережуваний ефект можна пов'язати зі зростанням її рухливості. Дійсно, наявність у барвнику Ph-439 значної кількості гетероатомів з неподіленими електронними парами (оксиген, хлор, нітроген), має приводити до кращої взаємодії молекул Ph-439 з уретановими групами ізоціанатних фрагментів ПУ<sup>1</sup> та екранування водневого зв'язування їх з гліколевою компонентою. При цьому рухливість останньої зростає.

За наявності барвника Ph-510 спостерігається найбільше зростання інтегральної інтенсивності спектра пмз. Як і зменшення величини питомої густини, зростання вмісту молекул ТЕМПО в ПУ<sup>1</sup> може бути викликано, по-перше, хімічним зв'язком барвника з ланцюгом – обриваючи ланцюг, він спричиняє формування більш дефектної сітки. По-друге, замісник у положенні 6, що значно виступає над площиною конденсованих кілець Ph-510 [17], може також сприяти просторовому розпушенню матриці. А хімічно незв'язані молекули Ph-439 з ланцюгами ПУ<sup>1</sup>, мабуть, зберігають достатню рухливість, щоб зайняти в системі більш сприятливі положення як для міжмолекулярних взаємодій, так і для більш щільної упаковки.

З даних таблиці видно, що за наявності барвника Ph-510 рухливість макроланцюга зростає, порівняно з вихідним ПУ<sup>1</sup>, хоча й дещо менше ніж в ПУ<sup>1</sup>, який містить барвник Ph-439. Можна припустити, що подібно до Ph-439, барвник Ph-510 також утворює донорно-акцепторні зв'язки переважно з уретановими групами та екранує їх від утворення водневих зв'язків з олігоестером. На користь подібності характеру комплексоутворення Ph-439 і Ph-510 з уретановою компонентою ПУ<sup>1</sup> свідчить подібність електронних спектрів

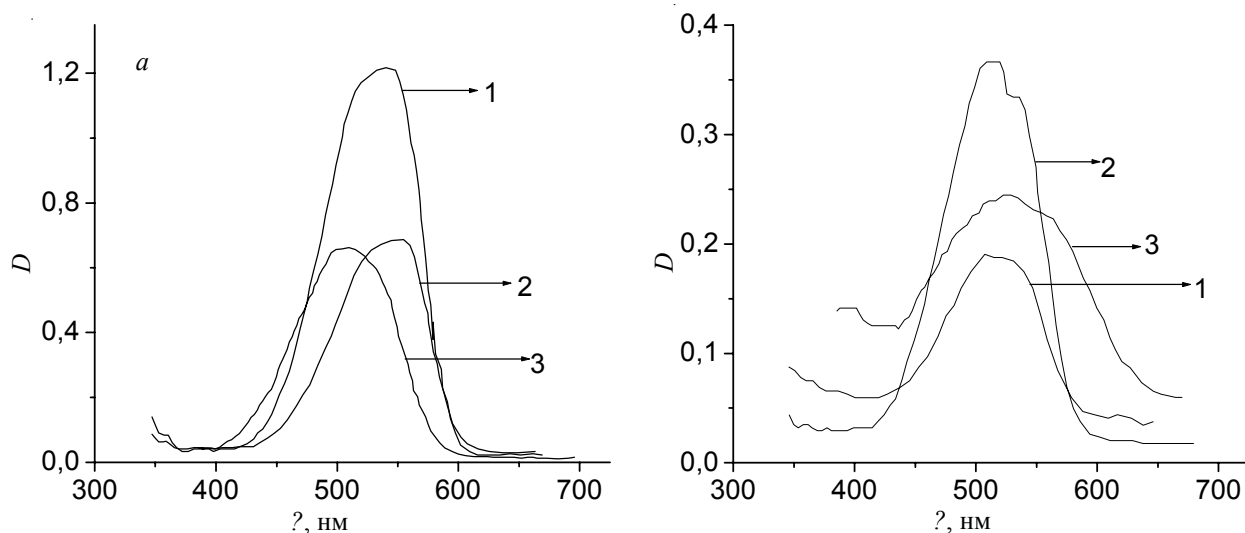


Рис. 3. Електронні спектри поглинання  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчинів барвників Ph-439 (1); Ph-510 (2) та Ph-160 (3) в ДМФА (а) і в ЕА (б)

поглинання у видимій області цих барвників, знятих у диметилформаміді (ДМФА) – розчиннику, що моделює уретанові групи ПУ<sup>1</sup> (рис. 3а).

На відміну від Ph-510 і Ph-439, введення в ПУ<sup>1</sup> Ph-160 приводить до помітного зниження рухливості ланцюгів і значного зростання можливості молекул ТЕМПО до дифузії в ПУ<sup>1</sup> матрицю. Цей барвник хімічно зв'язується з ланцюгом з утворенням сечовинних груп. Хімічне зв'язування барвника приводить до дефектності ПУ<sup>1</sup> сітки, і як результат – до її розпушення і полегшення дифузії пмз. Утворені сечовинні групи, що мають два NH-зв'язки, посилюють водневе зв'язування олігоестерної компоненти ПУ<sup>1</sup>, що приводить до зниження її рухливості.

Відмінність характеру комплексоутворення Ph-160 з компонентами ПУ<sup>1</sup> видно з порівняння електронних спектрів поглинання барвників у модельних розчинниках – ДМФА (містить C(O)NH) і етилацетаті (ЕА) (містить естерні групи) (рис. 3а, б, відповідно). З рисунка видно подібність положення максимумів смуг поглинання барвників Ph-439 і Ph-510 при взаємодії як з уретаном (536 і 546 нм відповідно), так і з естером (515 і 519 нм відповідно). Навпаки, максимуми смуг поглинання Ph-160 (у ДМФА 507 нм і ЕА 532 нм) відрізняються від положення максимумів смуг у спектрах Ph-439 і Ph-510. Крім того, в ЕА, при деякій тенденції до батохромного зміщення максимуму поглинання Ph-160, спостерігається і найбільше розширення смуги порівняно зі спектрами Ph-439 і Ph-510.

*Зшитий ПУ<sup>2</sup> на основі ОПГ 500, ГМДІ, ТМП.*

Для ПУ<sup>2</sup> на основі трифункціонального олігоестеру характерна найбільша щільність зшивання. Згідно з отриманими даними, оберտальна дифузія зонда у всіх ПУ<sup>2</sup> на основі трифункціонального ОПГ в десятки разів більш загальмована, порівняно з ПУ<sup>1</sup> на основі біфункціональних ОДА-800 і ОПГ-1000 (таблиця). З отриманих спектрів (рис. 1б) видно, що ширина сигналу

характерна для області швидких рухів пмз, тоді як отримані значення  $\tau$  (таблиця) не відповідають швидкій оберտальній дифузії зонда. Внаслідок існування спектра часів кореляції у гетерогенних системах використаний спосіб розрахунку дає змогу отримати тільки ефективні значення  $\tau$ . Як випливає з таблиці і рис. 4, введення в ПУ<sup>2</sup> об'ємних барвників (Ph-439 і Ph-510), незалежно від хімічного зв'язування, полегшує дифузію в них ТЕМПО порівняно з вихідним ПУ<sup>2</sup>. Основною причиною цього, як і у випадку з ПУ<sup>1</sup> на основі ОДА-800, ГМДІ та ТМП, можуть бути стеричні фактори [17], зумовлені замісниками в положенні 6 обох барвників, які приводять до формування більш дефектної сітки. Введення в ПУ<sup>2</sup> барвника Ph-160, молекули якого більш компактні та мають плоску будову, на відміну від Ph-439 і Ph-510 [17], практично не впливає на дифузію в них стабільних радикалів порівняно з вихідним ПУ<sup>2</sup>.

У всіх забарвлених ПУ<sup>2</sup> значне збільшення (від 2 до

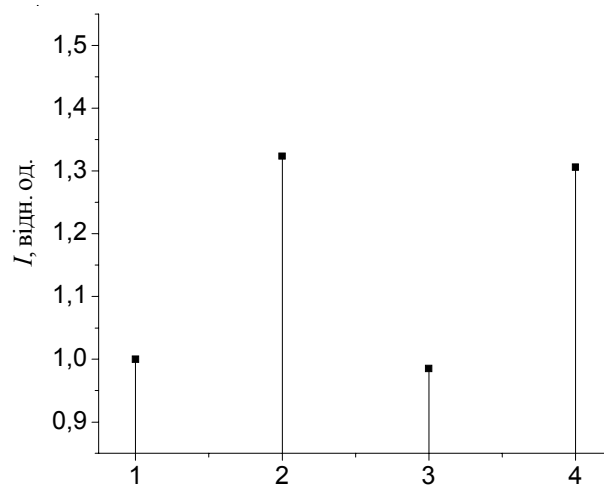


Рис. 4. Зміна інтегральної інтенсивності спектрів пмз у вихідному ПУ (1) і в ПУ, що містять барвники Ph-510 (2); Ph-160 (3) та Ph-439 (4)

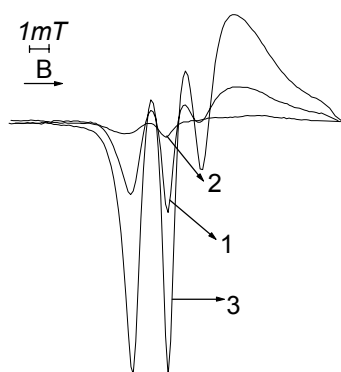


Рис. 5. Спектри ЕПР ТЕМПО у вихідних ПУ<sup>1</sup> (1), ПУ<sup>2</sup> (2), ПУ<sup>3</sup> (3)

4 разів)  $\tau$  пмз свідчить про зниження рухливості ланцюгів за наявності барвника. Найбільша загальмованість обертальної дифузії пмз у ПУ, що містить Ph-160, як і у випадку з ПУ<sup>1</sup> на основі ОДА-800, може бути пов'язана з посиленням водневого зв'язування олігоєтерної компоненти сечовинними групами, що утворюються в системі.

ПУ<sup>3</sup> на основі ОПГ-1000, ГМДІ, ТМП.

Поліуретанова матриця, отримана з використанням форполімеру на основі ОПГ-1000, характеризується більшою молекулярною масою олігоєтерної складової у порівнянні з ПУ на основі ОДА-800, що може проявлятися збільшенням молекулярної маси ланцюга між вузлами зшивання ( $M_c$ ). А при порівнянні з ПУ на основі трифункціонального ОПГ-500 використання ОПГ-1000 згаданий вище ефект підсилюється ще й меншою функціональністю гліколю. Отже, хімічний склад ПУ<sup>3</sup> має сприяти формуванню найбільш розпушеної полімерної матриці. Як і слід було очікувати, ця матриця характеризується найменшою загальмованістю обертальної дифузії пмз з усіх розглянутих ПУ, що свідчить про найбільшу рухливість у ній макроланцюгів (таблиця). Крім того, для ПУ<sup>3</sup> спостерігається найвища інтегральна інтенсивність спектра пмз (рис. 5), яка відповідає найвищій здатності до дифузії пмз у цей поліуретан. Зокрема, вміст парамагнітних центрів у ПУ<sup>3</sup> втричі перевищує вміст пмз у ПУ<sup>1</sup> і у 18 разів більший ніж у ПУ<sup>2</sup>.

З таблиці видно, що введення всіх барвників

## Література

1. Коробкин Ю.В., Сидоров О.И., Студенов В.Б. // Журн. технической физики. – 1997. – 67, № 10. – С. 71-76.
2. Барашков Н.Н. и др. // Пластмассы. – 1993. – 6. – С. 39-42.
3. Di'az-Garci M.A., De A'vila S.F., Kuzy M.G. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – 80, N 24 – С. 4486-4488.
4. Duarte F.J. // Appl. Opt. – 1994. – 33, №18. – С. 3857-3860.
5. Жильцов В.И., Климашина А. Г., Мнускин В.Е.,

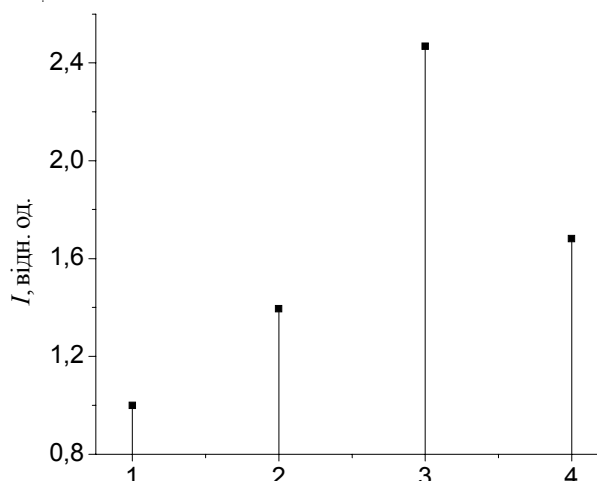


Рис. 6. Зміна інтегральної інтенсивності спектрів пмз у вихідному ПУ (1) і в ПУ, що містять барвники Ph-510 (2); Ph-160 (3) та Ph-439 (4)

приводить до збільшення рухливості макроланцюгів порівняно з вихідною матрицею. Введення всіх барвників приводить також і до зростання здатності пмз до дифузії в полімер, що вказує на його розпушення за наявності об'ємних молекул барвників, що перешкоджають більш щільному пакуванню ланцюгів (рис. 6).

## Висновки.

Отже, вивчення впливу феноленових барвників різної будови і реакційної здатності на рухливість макроланцюга, а також на ступінь розпушення забарвлених поліуретанів показало, що змінюючи природу, довжину та/або функціональність олігоєфірної компоненти в зшитих поліуретанах на основі аліфатичного діізоціанату, можна регулювати динамічні характеристики матриці. Зокрема, для поліуретанів на основі ОДА-800 (ПУ<sup>1</sup>) та трифункціонального ОПГ-500 (ПУ<sup>2</sup>) спостерігається найбільший вплив введення барвника Ph-160 на зниження рухливості макроланцюгів. Це може бути зумовлене утворенням у системі сечовинних груп, що мають два NH-зв'язки, які посилюють водневе зв'язування олігоєфірної компоненти ПУ. Для ПУ<sup>3</sup> на основі двофункціонального ОПГ-1000 введення всіх барвників, зокрема і Ph-160, супроводжується зростанням рухливості макроланцюгів.

Никифорова В.Г., Токарева А.Н., Тринчук Б.Ф. // ЖПС. – 1986. – 45, №1. – С. 35-39.

6. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Резниченко А.В., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Долотов С.М., Пономаренко Е.П., Тавризова М.А. // Квант. электрон. – 2003. – 33, № 6. – С. 498-502.

7. Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Klishevich G.V., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T. // J. Polym. Reserch. – 2013. – 20, N 8. – Article:246. – P. 1-8.

8. Bondar M.V., Przhonskaya O.V., Tikhonov E.A. // Sov.

- J. Quantum Electron. – 1989. – **19**, № 11. – С. 1415-1418.
9. *Bezrodnyi V.I., Yashchuk V.P., Prygodjuk O.A.* // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2004. – 1. – С. 77-81.
10. *Tikhonov E.A., Bezrodnyi V.I., Smirnova T.N., Sahn O.V.* // Quant. Electron. – 2001. – **31**, № 3. – С. 227-230.
11. *Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М. И.* // Радиофізика та електроніка. – 2011. – **16**, № 2. – С. 55-62.
12. *Безродный В.И., Ищенко А.А.* // Квант. электрон. – 2000. – **30**, № 12. – С. 1043-1048.
13. *Гундер О.А., Тицкая В.Д., Малиновская С.А. и др.* // Сб. науч. трудов «Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества». - Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1986. – №16. – С. 79-98.
14. *Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Хатченко Е.А., Кириллов Г.А., Кудашев Р.Х., Крайкин В.А.* // Высокомолекул. соединения. – 2000. – **42**, № 9. – С. 1461-1471.
15. *Vojinov V.B., Konstantinova T.N.* // Dye and Pigments. – 1996. – **32**, N 3. – P. 151-157.
16. *Тицкая В.Д., Костенко И.Н., Скрипкина В.Т.* // Укр. хим. журн. – 1996. – **62**, № 3/4. – С. 124-128.
17. *Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Козак Н.В., Тодосійчук Т.Т.* // Укр. хим. журн. – **81**, № 1. – С. 56-61.
18. *Veksli Z., Andreis M., Rakvin B.* // Progress. Polym. Sci. – 2000. – **25**, № 7. – С. 949-986.
19. *Harwey R.D., Schlick S.* // Polymer. – 1989. – **30**, №1. – С.11-16.
20. *Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Stratilat M.S., Menzheres G.Ya., Kozak N.V., Todosiichuk T.T.* // J. Polym. Research. – 2014. – **21**, N 10. – Article:564. – P. 1-7.
21. *Косянчук Л.Ф., Трачевский В.В., Стратилат М.С., Тодосійчук Т.Т., Менжерес Г.Я.* // Укр. хим. журн. – 2014. – **80**, № 7-8. – С. 124-128.
22. *Bezrodnyi V.I., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M., Klishevich G.V., Todosiichuk T.T.* // Functional Materials. – 2015. – **22**, № 2. – С. 212-218.
23. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. – Москва: Наука, 1986. – 245 с.
24. *Kozak N., Lobko Eu.* Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. Polymer Topology - Structure and Properties Relationship in Polyurethanes / Ed. F.Zafar and E. Sharmin. – Croatia: InTech, 2012. – Chapter 4. – P. 51-78.
25. *Козак Н.В.* // Полімер. журн. - 2009. – **31**, № 3. – С. 207-213.
26. *Козак Н.В., Шанталій Т.А., Драган К.С.* // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 1. – С. 32-37.
27. *Штомпель В.И., Керча Ю.Ю.* Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.

Надійшла до редакції 2 березня 2015 р.

## Влияние природы олигоэфирного блока полиуретанов, содержащих красители феноленового класса, на вращательную динамику нитроксильных парамагнитных зондов

Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Т.Т. Тодосійчук, А.Н. Горбатенко

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

*Методом ЭПР с использованием нитроксильного парамагнитного зонда исследовано влияние красителей феноленового класса, имеющих разное строение и реакционную способность, на подвижность макроцепи сшитых полиуретанов на основе алифатического диизоцианата и различных олигоэфиров (сложный олигоэфирдиол – олигодиетилглицольадипинат 800, простой полиэфиртриол – олигооксипропиленгликоль 500 и простой олигоэфирдиол – олигооксипропиленгликоль 1000). Из анализа спектров ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО установлено, что динамические характеристики окрашенных и исходных полиуретанов, а также влияние красителей на разрыхленность полимера, определяются природой, длиной и функциональностью олигоэфирной компоненты. По результатам этих исследований можно сформулировать рекомендации по составу активной среды на основе окрашенных полиуретанов, который обеспечивает желаемые динамические характеристики матрицы.*

**Ключевые слова:** полиуретан, феноленоны, ЭПР, нитроксильный парамагнитный зонд

## Influence of nature of oligoether block of phenalene dyes doped polyurethanes on rotational dynamics of nitroxyl paramagnetic probe

L.F. Kosyanchuk, M.S. Stratilat, N.V. Kozak, T.T. Todosiichuk, O.M. Gorbatenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The influence of phenalene dyes of different structure and reactivity on the mobility of macrochains of crosslinked polyurethanes was studied using EPR method with nitroxyl paramagnetic probe. The polyurethanes were synthesized using aliphatic diisocyanate and various oligomeric glycols: oligoesterdiol – oligo(diethylenglycol adipat) 800, oligoethertriol oligo(oxypropylenglycol) and oligoetherdiol oligo(oxypropylenglycol) 1000. According to analysis of EPR spectra of nitroxyl radical TEMPO it was found that the dynamic characteristics of dye doped and initial polyurethanes, as well as the dyes effect on the polymer loosening, is determined by the nature, length and functionality of glycol component. The data obtained can be used to formulate the composition of active medium based on dyed polyurethane with desired dynamic properties of the matrix.*

**Keywords:** polyurethane, phenalenes, EPR, nitroxyl paramagnetic probe.